

**Systemintegration des biologischen Photochroms  
Bakteriorhodopsin: Entwicklung und Charakterisierung  
eines holographischen Kamerasystems  
für die interferometrische Analyse**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps Universität Marburg

vorgelegt von

**Dipl. Phys. Thorsten Juchem**

aus Duisburg

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am:	5.12.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	21.12.2001
Erstgutachter:	Prof. Dr. N. Hampp
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W. W. Rühle

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	
<b>2</b>	<b>Bakteriorhodopsin</b>	<b>4</b>
2.1	Halobakterielle Photosynthese	4
2.2	Struktur und Funktion von Bakteriorhodopsin	6
2.3	Der Photozyklus von Bakteriorhodopsin	8
2.4	System-Integration	10
2.5	Optimierung der Photochromie	12
<b>3</b>	<b>Holografische Interferometrie und Bakteriorhodopsin-Filme</b>	<b>14</b>
3.1	Reversible Aufzeichnungsmaterialien für die Holografie	14
3.2	Holografische Interferometrie	16
3.2.1	Doppelbelichtungstechnik	17
3.2.2	Zeitmittelungstechnik	19
3.2.3	Echtzeittechnik	20
3.2.4	Phasenschiebeverfahren	21
3.2.5	Kompensation von Phasenstellfehlern	23
<b>4</b>	<b>Charakterisierung des Dynamikumfangs</b>	<b>24</b>
4.1	Das Zwei-Zustands-Modell (ZZM)	24
4.1.1	Die photochemischen Raten im ZZM	28
4.2	Dynamikumfang von BR-Filmen	31
4.2.1	Einfluss der relativen Feuchte	33
4.2.2	Einfluss der optischen Dichte	34
4.2.2.1	Einfluss der thermischen Relaxierung	36
4.2.3	Bleichkinetik in Abhängigkeit der Intensität	38
4.3	Thermische Relaxierung des M-Zustandes	39
4.4	Der photochemische Löschvorgang	41
4.4.1	Intensitätsabhängigkeit der Löschkinetik	41
4.5	Zusammenfassung	42

<b>5</b>	<b>Holografische Reflexionsgitter in BR-Filmen.....</b>	<b>43</b>
5.1	Einleitung.....	43
5.2	Theoretische Grundlagen.....	44
5.2.1	Reflexionsgitter in BR-Filmen.....	48
5.3	Beugungseffizienzen.....	48
5.3.1	Intensitäts- und Polarisationsgitter.....	49
5.3.2	Hologrammschreibzeiten.....	51
5.3.3	Einfluss der optischen Dichte.....	52
5.3.4	Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen.....	54
5.3.5	Einfluss der Referenzstrahlintensität.....	56
5.4	Arbeitspunkt holografischer Reflexionsgitter.....	57
5.5	Simulation der Gitterentstehung.....	59
5.5.1	Gitter in Abhängigkeit der Schreibzeit.....	61
5.5.2	Einfluss der optischen Dichte.....	62
5.5.3	Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen.....	62
5.5.4	Simulation von Polarisationsgittern.....	67
5.6	Zusammenfassung.....	68
<b>6</b>	<b>Phasenkonjugation mit BR-Filmen.....</b>	<b>70</b>
6.1	Grundprinzip der Phasenkonjugation.....	70
6.2	Beugungseffizienzen von Hologramm- und phasenkonjugierten Signalen.....	71
6.3	Wechselwirkung von Gittern beim 4-Wellen-Mischen.....	77
6.4	Zusammenfassung.....	79
<b>7</b>	<b>Entwicklung des Interferometriesystems.....</b>	<b>81</b>
7.1	Systemaufbau und Strahlfaltung.....	81
7.1.1	Funktion der wesentlichen Systemkomponenten.....	84
7.1.2	Die holografische Aufzeichnung im System.....	85
7.1.3	Polarisationszustände beim Aufzeichnungsvorgang.....	86
7.2	Implementierung der Interferometriemethoden.....	88
7.2.1	Doppelbelichtungstechnik.....	88
7.2.2	Zeitmittelungstechnik.....	89
7.2.3	Echtzeittechnik.....	90
7.2.4	Phasenschieben mit zwei Referenzstrahlen.....	93
7.2.5	Auflösungsvermögen des Systems.....	94
7.2.6	Vergrößerung der optischen Auflösung.....	97



<b>8</b>	<b>Holografische Prüfung keramischer Werkstoffe.....</b>	<b>98</b>
8.1	Einleitung.....	98
8.2	Untersuchungsmethoden.....	98
8.3	Keramische Motorventile aus Siliziumnitrid.....	100
8.3.1	Reproduzierbarkeit der induzierten Verformung.....	101
8.3.2	Vergleichsmessungen der Ventile.....	101
8.3.3	Verformungsmessung mit temporärem ‘Phase-Unwrapping’ .....	103
8.4	Schwingungsanalyse an dünnen Rubalitplatten.....	104
8.5	Endoprothetische Hüftkugelhöpfe.....	105
8.6	Erprobung des Systems in industrieller Umgebung.....	106
8.7	Zusammenfassung.....	107
<b>9</b>	<b>Gepulste Interferometrie.....</b>	<b>109</b>
9.1	Motivation.....	109
9.2	Die frühen Intermediate im Photozyklus von BR.....	110
9.3	Gepulste photochemisch induzierte Bleichung.....	111
9.4	Einfluss der optischen Dichte.....	114
9.5	Doppelbelichtungsverfahren bei Schwingungen.....	115
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>118</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>123</b>

---

## 1 Einleitung

Innerhalb der letzten Jahrzehnte erfuhr die Informationstechnologie in Bereichen des modernen Lebens einen enormen Bedeutungszuwachs. Die damit einhergehende Vervielfachung der zu kontrollierenden Datenmengen stellte kontinuierlich höhere Anforderungen an die informationsverarbeitenden Techniken. Obwohl konventionelle Verfahren, auf elektromagnetischen Prinzipien beruhend, ständig verbessert werden konnten, wird bereits im Verlauf des nächsten Jahrzehnts die Grenze weiterer Miniaturisierungen integrierter Schaltkreise erwartet.

Die noch bestehende Beschränkung auf elektronische Mess- und Informationstechniken in der Chiptechnologie werden zunehmend von Verfahren zur Entzifferung biologischer Informationen begleitet sein. Anstelle von Festkörpern, metallischen Leiterbahnen und Schaltkreisen müssen dann Flüssigkeiten, Moleküle und Zellen adressiert und prozessiert werden. Neben den Informationstechniken haben sich daher die Biowissenschaften zu einem der am schnellsten wachsenden und wichtigsten Innovationsfelder entwickelt, weshalb das 21. Jahrhundert bereits als das Jahrhundert der Biotechnologien bezeichnet wird.

Die Nutzung biologischer Systeme bietet den uneingeschränkten Vorteil ihrer evolutionären Optimierung basierend auf meist komplexen Anforderungen. Trotz des reichen biochemischen Methodenspektrums sind die wissenschaftlichen Möglichkeiten noch weit davon entfernt, Moleküle mit definierten physikalischen Funktionen zu synthetisieren. Es besteht daher sowohl die Notwendigkeit als auch die reizvolle Herausforderung bestehende biologische Systeme zu analysieren und deren Funktionsweisen zu verstehen und zu adaptieren.

Die Verwendung biomolekularer Prozesse, der Aufbau von Schnittstellen zur digital-elektronischen Welt und die Anpassung der natürlichen Funktionen an die technisch geforderten, stellen die zentralen Herausforderungen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die technische Integration eines Biomaterials anhand eines biologischen Modellsystems zur optischen Informationsverarbeitung umgesetzt. Als Modellsubstanz dient das Protein Bakteriorhodopsin, welches zur Zeit als eines der am besten erforschten Membranproteine gilt [1].

Es wird aus den Zellen von *Halobacterium salinarum* (H.sal.) gewonnen, in welchem es als lichtgetriebene Protonenpumpe der Energiekonversion und somit der Lebenserhaltung des Bakteriums dient [2], um in sehr unwirtlichen ökologischen Nischen wie Salinen und Salzseen (hohe Salzkonzentration, Sauerstoffmangel) zu bestehen.

Bakteriorhodopsin weist für biologische Materialien eine untypisch hohe Stabilität gegen Umwelteinflüsse auf, da es zweidimensionale kristalline Strukturen in der Zellmembran des Bakteriums ausbildet. Aufgrund der purpurnen Farbgebung werden diese Membranbereiche auch Purpurmbran (PM) genannt. Das in der PM enthaltene Photochrom Bakteriorhodopsin (BR) durchläuft bei Lichtanregung einen Photozyklus, welcher mit dem Aufbau eines Protonengradienten auf der Zellmembran und einem Farbwechsel verbunden ist. Die hohe Langzeitstabilität und Reversibilität von BR begründet schließlich die Vielzahl der bereits vorgeschlagenen technischen Anwendungen, welche von der Solarzelle (Ladungstransport) über die ultraschnelle Lichtdetektion (Photoelektrik) bis zur optischen Informationsspeicherung (Photochromie) reichen.

In den nachfolgenden Kapiteln wird die Integration des biologischen Materials Bakteriorhodopsin in ein technisches System beschrieben. Bei dem System handelt es sich um ein Kamerasystem, welches die holografische Interferometrie als kohärent optisches Verfahren zur zerstörungsfreien Materialprüfung verwendet. Zur Hologrammaufzeichnung wurden BR-basierte Aufzeichnungsmodule (BR-Filme) entwickelt und im System als optische Schnittstelle verwendet. In diesem Zusammenhang wird Bakteriorhodopsin nicht nur als Modellsystem gemäß seiner biologischen Funktion verstanden, sondern zugleich als Modellsystem zur Integration eines Biomaterials in ein technisches System. Der Integrationsprozess wird durch folgende Prozesskette charakterisiert: *Biomaterial* → *Biokomponente* → *Biosystem*

Für die technische Nutzung des Biomaterials BR ist eine Modifizierung seiner ursprünglich evolutionär optimierten Funktion notwendig. Der Photozyklus von BR wird bei der natürlich vorkommenden ‘Wildtype’-Variante zur Energiekonversion möglichst häufig durchlaufen. Für die kontrollierte Steuerung der Photochromie bedarf es daher der Einflussnahme auf die Zykluszeit. Durch gentechnologische Methoden wurden hierzu bereits mehrere Punkt-Mutanten hergestellt, unter welchen die Mutante D96N eine vielversprechende Variante darstellt.

Die Biokomponente (BR-Film) definiert die Schnittstelle zwischen dem technischen System und

---

dem zu nutzenden Biomaterial. Zur Realisierung von BR-basierten optischen Aufzeichnungsmodulen stellt Licht, neben der elektrischen und chemischen Schnittstelle von BR, die am einfachsten umzusetzende dar. Zur Realisierung einer räumlichen Adressierung bedurfte es noch der Immobilisierung von BR (PM-Fragmente) in einer Polymermatrix.

Die Optimierung der holografischen Aufzeichnung mit BR-Filmen für das zu entwickelnde 'Biosystem' repräsentiert den letzten und wesentlichen Integrationsschritt. Für die Anwendung der holografischen Interferometrie ist zu berücksichtigen, dass nur geringe Aufzeichnungsintensitäten aufgrund der diffusen Reflexion an den Prüfobjekten resultieren. Daher werden die photochemischen Materialparameter von BR-Filmen bei verschiedenen Belichtungsbedingungen und -anordnungen untersucht. Die Optimierung der Hologrammeffizienz erfolgt durch die Ermittlung von Arbeitspunkten, welche die Vielzahl der Aufzeichnungsparameter (Intensitäten, Polarisationen) berücksichtigen. Die Auflösung und Dynamik des Systems darf dabei keine Limitierung durch den BR-Film erfahren. Um sowohl statische als auch dynamische Verformungen vorzeichensensitiv mit Auflösungen von wenigen Nanometern messen zu können, werden in das System verschiedene Interferometrietechniken integriert und die physikalischen Grenzen der Methoden ausgeschöpft.

Anhand von keramischen Werkstoffen, welche als kaum zerstörungsfrei zu untersuchen gelten, werden verschiedene Untersuchungsmethoden zur Analyse von globalen und lokalen Fehlern erläutert. Die Eignung der holografischen Interferometrie als Meßmethode wird sowohl an massiven Motorventilen aus Siliziumnitrid-Keramik als auch an dünnen Rubalit-Substraten erprobt, woraus zugleich eine Bewertung des Interferometriesystems resultiert. Das Meßsystem wird unter industriellen Bedingungen erprobt und als Ausblick eine Weiterentwicklung zum bestehenden System anhand der gepulsten Interferometrie mit BR-Filmen demonstriert.

## 2 Bakteriorhodopsin

Das Retinalprotein Bakteriorhodopsin gehört zur Klasse der photochemisch reversiblen organischen Photochrome. Es gilt als Schlüsselmolekül der halobakteriellen Photosynthese und ist eines der am besten erforschten Membranproteine überhaupt. Wegen seines vergleichsweise einfachen Aufbaus und der Kenntnis seiner Funktionsweise in weiten Bereichen, eignet es sich hervorragend als Modellsubstanz für ein Photosynthesesystem. Die lange evolutionäre Entwicklung von Bakteriorhodopsin hat dieses Molekül optimiert und widerstandsfähig zum Bestehen in unwirtlichen ökologischen Nischen gemacht. Hierin liegt die Attraktivität begründet, welche die Nutzung des biologischen Moleküls für technische Anwendungen beschreibt.

In diesem Kapitel werden die strukturellen und funktionellen Eigenschaften sowie Modifikationsmöglichkeiten von Bakteriorhodopsin dargestellt und die sich daraus ergebenden Anwendungspotentiale aufgezeigt. Darüber hinaus werden notwendige Schritte für die in dieser Arbeit durchgeführte Systemintegration von Bakteriorhodopsin basierten optischen Aufzeichnungsmodulen erläutert.

### 2.1 Halobakterielle Photosynthese

Bakteriorhodopsin ist das Schlüsselmolekül der halobakteriellen Photosynthese. Die Begriffe Photosynthese und Photorezeption entstammen ursprünglich der Welt der Pflanzen und Tiere. Photosynthese beschreibt die Fähigkeit einer Zelle aus Kohlendioxid und Wasser unter Verwendung von Sonnenlicht Zucker aufzubauen. Ein typisches Beispiel für die Photorezeption ist der Sehprozeß in der Retina des Auges von Tieren und dem Menschen. Neben der Tier- und Pflanzenwelt existiert jedoch noch ein Bereich, welcher den Archaea zugeteilt ist. Die Archaea bilden neben den Eukaryonten und Bakterien eine prokaryonte Domäne der Evolution mit Lebensbedingungen unter Extremen von pH, Temperatur oder hohen Salzkonzentrationen, welche frühe Zustände der Erdoberfläche reflektieren.

Eine typische Klasse der Archaea, die *Halobacteriae salinari*, fallen durch ihre auffällige Rot- bzw. Violett-Einfärbung größerer Landschaftsflächen auf. Hierzu gehören hauptsächlich hochkonzentrierte Salzlaken wie das tote Meer, Salzseen und auch Salinen. Halobakterien haben in

Ihrer Entwicklung eine ausgezeichnete Anpassung an unwirtliche Lebensräume durchlaufen [3]. In Biotopen mit sowohl starker Lichteinstrahlung als auch Teilbeschattung und Sauerstoffmangel haben Halobakterien sich Licht in besonderer Weise zu nutzen gemacht.

Bei *Halobakterium salinarum*, einem Vertreter der halophilen Archaea, erhalten vier Retinal-basierende Membranproteine den Stoffwechsel durch einen speziellen photosynthetischen Zyklus aufrecht. Das zentrale Molekül dieser halobakteriellen Photosynthese ist das Bakteriorhodopsin (BR). Es wurde 1971 erstmals von Oesterhelt und Stoeckenius isoliert und charakterisiert. BR nutzt Retinal als lichtabsorbierendes Molekül ähnlich dem in der Retina des menschlichen Auges vorkommenden Rhodopsin. Es fungiert dort jedoch nicht als Lichtrezeptor, sondern als Energiekonverter, indem es Protonen unter Verwendung von Lichtenergie von der intra- zur extrazellulären Seite transportiert [4,5].

Der hierbei aufgebaute Protonengradient wird von dem Enzym ATPase dazu verwendet, elektrochemische Energie in Form von Adenosintriphosphat (ATP) zur Verfügung zu stellen. Die Kombination von BR und ATPase stellt somit das kleinste bisher bekannte photosynthetische System dar [6]. Nur ein Molekül wird für die vollständige Energie-konvertierung benötigt. Verglichen mit der Chlorophyll basierten Photosynthese kann BR als extrem einfach bezeichnet werden. Die Effizienz der Energiekonversion beträgt bei BR ca. 15%. Bei der auf Chlorophyll basierenden Photosynthese 35% [7].

Neben Bakteriorhodopsin kommen noch drei weitere Retinalproteine in der Membran von *H. salin.* vor. Halorhodopsin (HR) arbeitet als nach innen gerichtete Chloridpumpe [8,9], Sensorhodopsin I (SR I) als Grünlicht- und UV-Rezeptor sowie Sensorhodopsin II (SR II) als Blaulichtrezeptor [10,11]. Das Zusammenwirken der vier Membranproteine ermöglicht dem Bakterium einen Ausgleich in der Ionenbilanz und das Aufsuchen von optimalen Bedingungen (Vermeiden von Blau- bzw. UV-Licht) für phototropes Wachstum (Phototaxis). Allen diesen vier Chromoproteinen ist eine thermoreversible photochemische Isomerisierung des Retinals von all-trans nach 13-cis gemeinsam. Wegen der intensiven violett-Färbung der Membran von Halobakterien, wird diese auch Purpurmembraan genannt (PM). BR bildet in der PM des Bakteriums zweidimensionale kristalline Bereiche von bis zu 5 µm Durchmesser.

Die PM zeigt sich als hexagonales Gitter, welches BR-Trimere als Gitterpunkte besitzt. Die Zwischenräume sind mit Lipidmolekülen in einer Doppelschicht gefüllt, welche PM in Ihrer

Struktur stabilisieren. Das molare Verhältnis den Lipiden zu BR beträgt dabei 10:1 [12,13]. Bemerkenswert bei diesem biologischem System ist die außerordentliche Stabilität der PM-Fragmente gegenüber chemischen und physikalischen Umwelteinflüssen, wodurch es für technische Anwendungen sehr gute Voraussetzungen liefert. Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Purpurmembran findet sich in Tabelle 1.

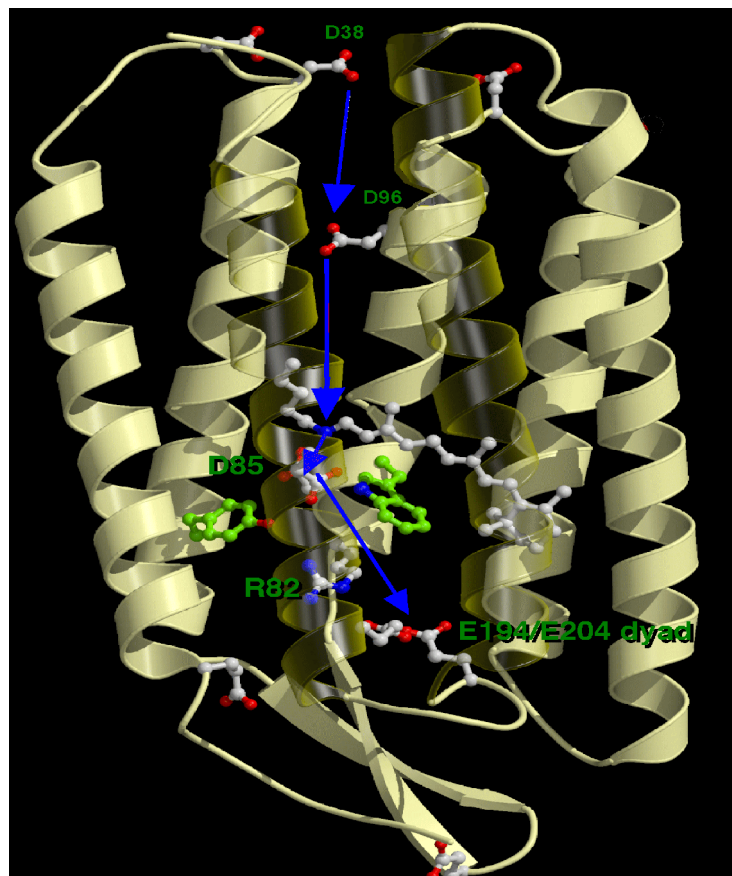
**Tab.1 Eigenschaften der Purpurmembran [14]**

Dimension	Dicke 4.5 - 5 nm, Durchmesser bis zu 5 $\mu\text{m}$
Eigenschaften	Dichte von 1.18 g / $\text{cm}^3$ Brechungsindex von $n_{\text{PM}} = 1.45 - 1.55$ Photochromie (bleibt beim Trocknen erhalten)
kristalline Struktur	2-dimensionaler hexagonaler Kristall aus BR-Trimeren Trimere sind in Lipiddoppelschicht eingelagert
Stabilität bei	Sonnenlicht mit sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Jahre) Temperaturen bis 80° (in Wasser), bis 140° (trocken) pH-Bereiche von 2 bis 12 unpolaren organischen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol) reagiert dabei sensitiv bei Gemischen aus polaren organischen Lösungsmitteln (EtOH, Aceton) und Wasser

## 2.2 Struktur und Funktion von Bakteriorhodopsin

Das Retinalprotein Bakteriorhodopsin besteht aus dem Proteingerüst ( $\alpha$ -Helices) von BR und dem Retinal-Molekül (Vitamin A Aldehyd), welches über eine Imin-Bindung ("Schiff'sche Base") an dieses gebunden ist. BR hat ein Gewicht von 26.5 kDa und besteht aus 248 Aminosäuren in einer Polypeptidkette (Primärstruktur). BR gilt durch die intensive Funktions- und Strukturuntersuchungen der letzten 30 Jahre als eines der am besten verstandenen Proteine überhaupt [15]. Wie alle halobakteriellen Retinalproteine gehört es zur Familie der Membranproteine, die aus sieben  $\alpha$ -Helices aufgebaut sind. Die  $\alpha$ -Helices (Sekundärstruktur) sind ringförmig und annähernd parallel angeordnet (Tertiärstruktur) und bilden einen Ionenkanal, durch welchen der Protonentransport stattfindet.

Das Retinalmolekül liegt als licht-getriggelter Schalter um 20° gegen die Normale des Ionenkanals verkippt zwischen cytoplasmatischer und extrazellulärer Halbpore und ist über eine Schiff'sche Base an den Lysinrest K216 gebunden. Eine Zusammenstellung der Eigenschaften von Bakteriorhodopsin ist in Tabelle 2 enthalten.



**Abb.1 Strukturmodell von Bakteriorhodopsin.** Sieben transmembrane  $\alpha$ -Helices bilden eine Ionenpore, in deren Mitte das Retinal-Molekül liegt. Der Weg des Protons geht über D38→D96 → SB→D85→R82→E194/E204.

Freies Retinal in n-Hexan besitzt ein Absorptionsmaximum bei 360 nm. Durch den Einbau von Retinal in das Proteingerüst kommt es zu einer bathochromen Verschiebung um ca. 200 nm, wodurch sich das Absorptionsmaximum in den gelben Bereich zu 570 nm verschiebt. Diese auch als 'opsin-shift' bezeichnete Rotverschiebung wird in [16] durch Mechanismen begründet, die im wesentlichen eine Verlängerung und Delokalisierung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems bedeuten und somit zu einer Energieabsenkung des optischen Übergangs führen.



Bei Einstrahlung von Licht in diese Bande kommt es zu einer Photoisomerisierung des Retinals von all-trans zu 13-cis. In der Folge wird ein Proton von der Schiff'schen Base (SB) auf den Protonenakzeptor Asparaginsäure 85 (Asp85) übertragen. Die Reprotonierung der SB erfolgt später über den Protonendonator Asparaginsäure 96 (Asp96). Dieser Vorgang führt zu einem Nettoprotonentransport über eine Distanz von 48 Å von der zytoplasmatischen zur extrazellulären Seite. Beide Schritte, die De- und die Reprotonierung der SB erfolgen unter Beteiligung mehrerer Wassermoleküle. Dieser reversible Vorgang wird üblicherweise durch einen Photozyklus dargestellt.

**Tab.2 Eigenschaften des Retinalproteins Bakteriorhodopsin [17,18]**

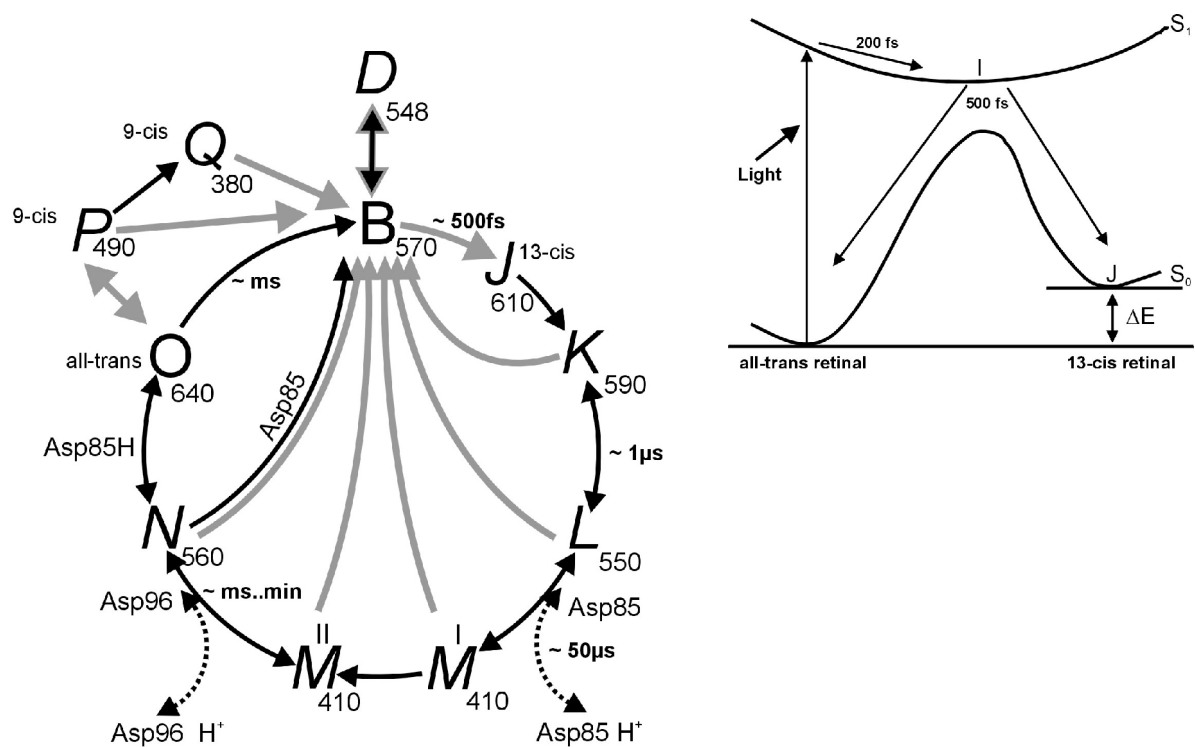
Molekulare Struktur	26780 Dalton 248 Aminosäuren (Primärstruktur) 7 $\alpha$ -Helices (Sekundär & Tertiärstruktur)
Chromophore Gruppe	Retinal (über Schiff'sche Base an Lys216 gebunden), 280 Dalton lange Achse ist um 20° zur äußeren Membranoberfläche gekippt
Extinktionen	$\epsilon_{570} = 62700 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , $\epsilon_{410} = 45000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , $\epsilon_{532} = 42000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Photochemie	cis-trans Photoisomerisierung um $C_{13}=C_{14}$

### 2.3 Der Photozyklus von Bakteriorhodopsin

Das Durchlaufen des Photozyklusses ist verbunden mit dem zum Überleben notwendigen Protonentransport zur Energiegewinnung des Halobakteriums und somit zur Aufrechterhaltung seines Stoffwechsels. Die Darstellung des sequenziellen Zyklusses gemäß Abb.2 geht dabei auf Vario und Lanyi [19] zurück und beschreibt den in der Natur vorkommenden 'Wildtyp' von Bakteriorhodopsin. Die einzelnen Intermediate im Photozyklus sind durch Großbuchstaben abgekürzt und ihre Indizes entsprechen dem jeweiligem Absorptionsmaximum. Bei den kursiv dargestellten Intermediaten befindet sich das Retinal in der 13-cis Form, die normale Darstellung entspricht der all-trans Konfiguration. Im unbelichteten Zustand stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Intermediaten D548 und B570 ein, welches im Verhältnis von 64 zu 36 auf der Seite des 13-cis Intermediates D548 liegt. Unter Belichtung verschiebt sich das Gleichgewicht allmählich zum all-trans Intermediat B570, dessen Population dann mehr als 98% beträgt [20]. Gemäß des Lichteinflusses werden die beiden Zustände als dunkel- und lichtadaptiert bezeichnet.

Aufgrund der spektralen Lage der beiden Zustände erscheint Bakteriorhodopsin für das menschliche Auge violett. Bei Absorption eines Photons in der B-Bande werden folgende Prozesse durchlaufen.

Durch die Lichtabsorption wird ein angeregter Schwingungszustand  $S_1$  erreicht, wonach innerhalb von 200 fs eine Relaxierung zum Zustand I erfolgt [21]. Von diesem ist eine Relaxierung zum Grundzustand J oder zurück zum Ausgangszustand möglich. Beide möglichen Schritte vollziehen sich innerhalb von 500 fs. Über den Auswahlweg wird die Quanteneffizienz des Übergangs von B570 nach J620 ermittelt. Innerhalb der letzten 20 Jahre sind hierzu verschiedene Werte im Bereich von 0.3 bis 0.7 vorgeschlagen worden. Gemäß aktuellen Daten besteht jedoch Konsens zu einer Quanteneffizienz von 64% [22,23].



**Abb.2 Photozyklus von Bakteriorhodopsin (links).** Die verschiedenen Intermediate sind durch Großbuchstaben gekennzeichnet. Die Indizes kennzeichnen die Absorptionsmaxima. Graue Pfeile beschreiben photochemische und schwarze Pfeile thermische Übergänge. Die Relaxationszeiten sind seitlich notiert. Die unterschiedlichen Isomerisierungen des Retinals werden über kursive (13-cis und 9-cis) und normale (all-trans) Darstellungen der Intermediate symbolisiert. Die **Potentialdarstellung (oben rechts)** beschreibt den ersten schnellen photochemischen Schritt von B nach J und zeigt die möglichen Reaktionsritte (B→I→J & B→I→B), woraus die Quanteneffizienz von 64% resultiert.

Im Zustand J610 liegt das Retinal bereits in der 13-cis Form vor und relaxiert nun innerhalb von 5 ps [24] zum Intermediat K590. Dieses besitzt eine Lebensdauer von ca. 1  $\mu$ s, wonach es weiter zum Intermediat L550 relaxiert. Das Intermediat L550 stellt eine Schlüsselposition im Photozyklus dar, da der Übergang zum Intermediat M410 verbunden ist mit der Protonenabgabe der Schiff'schen Base (SB) an die Carboxyl-Gruppe von Asp85. Für den vektoriellen Protonentransport von der cytoplasmatischen zur extrazellulären Seite findet nun eine Orientierungsänderung der SB statt, da die De- und Reprotonierung von verschiedenen Membranseiten erfolgt. Hierin liegt die Postulierung zweier spektral identischer M410-Intermediate begründet [25]. Der genaue Konfigurationsmechanismus wird zur Zeit noch kontrovers diskutiert, die quasi Irreversibilität des Übergangs von M<sup>I</sup> zu M<sup>II</sup> ist dagegen unstrittig. Bei der weiteren Relaxierung vom M<sup>II</sup> zum N560 - Intermediat erfolgt eine Reprotonierung der SB über die Asparaginsäure 96. Diese Position im Photozyklus kann als weitere Schlüsselposition bezeichnet werden, da über die Protonenverfügbarkeit dieser Übergang zeitlich kontrolliert werden kann. Im nachfolgenden N-Intermediat liegt das Retinal immer noch in der 13-cis Konfiguration vor. Die Rückisomerisierung findet erst beim Übergang von N560 nach O640 statt, wobei Asp85 noch protoniert ist. Bei Akkumulation des O-Intermediates kann dieses photochemisch zum P490 konvertieren, von wo es zum thermisch unabhängigen Intermediat Q380 relaxiert. In P490 und Q380 liegt das Retinal in einer 9-cis Konfiguration vor.

Die sehr geringe Quanteneffizienz des Übergangs O640 → P490 von nur 0.02% ist jedoch für technische Anwendungen sehr ineffizient. Die Relaxierung von O640 zu B570 erfolgt dann auf einer ms-Skala, wobei Asp85 deprotoniert wird. Im basischen Milieu findet daher nahezu keine Akkumulation des O-Intermediates statt und die Relaxierung zu B570 erfolgt direkt über N560.

## 2.4 System-Integration

Für eine technische Nutzung ergeben sich je nach Anwendung sehr unterschiedliche Anforderungen an das 'Biomaterial' Bakteriorhodopsin. Dabei existieren drei unterschiedliche Mechanismen, welche für Anwendungen genutzt werden können: Der Ladungstransport, die Photoelektrizität und die Photochromie. In Tabelle 3 sind einige der bereits vorgeschlagenen Anwendungen und die genutzten Mechanismen zusammengestellt.

**Tab.3 Technische Anwendungen mit Bakteriorhodopsin**

Ladungstransport	ATP Reaktoren Meerwasserentsalzung [26] photovoltaische Nutzung [27,28]
Photoelektrizität	ultraschnelle Photodiode [29] künstliche Retina
Photochromie	
Datenspeicherung	2D und 3D [30] holografisch und assoziativ [31]
Datenverarbeitung	optische Filterung, Lichtmodulation [32] Phasenkonjugation, Mustererkennung [33,34] Interferometrie (Werkstoffprüfung) [35]

Für eine Systemintegration von Bakteriorhodopsin muß nach Festlegung des zu nutzenden Mechanismus die strukturelle Anforderung an das Biomaterial und die Wahl der Schnittstelle definiert werden. Sind z.B. die Orientierungsanforderungen an die Purpurmembra (PM) für die Nutzbarmachung des Ladungstransportes und der photoelektrischen Eigenschaften relativ hoch, können diese für die Nutzung der Photochromie nahezu vernachlässigt werden. In Tabelle 4 sind die Anforderungen an die Mikrostrukturierung von Bakteriorhodopsin und die Wahl der Schnittstelle für die Integration in ein technisches System aufgeführt [14].

**Tab.4 Anforderungen an BR(PM) und die Wahl der Schnittstelle für eine System-Integration**

Mikrostruktur	Photochromie	Photoelektrik	Ladungstransport
Orientierung von PMs	keine	hoch	sehr hoch
Porosität der PM-Schicht	nicht relevant	niedrig	sehr niedrig
Dicke der PM-Schicht	nicht relevant	einige Schichten	Einzelschicht
Schnittstelle	optisch	elektrisch	chemisch

In der vorliegenden Arbeit wird Bakteriorhodopsin für die optische Informationsverarbeitung auf der Basis holografischer Methoden verwendet. Für die optische Speicherung ist es daher notwendig, BR-Moleküle räumlich zu immobilisieren, d.h. Molekularbewegungen und Aggregationen zu unterbinden, um eine optische Adressierung zu realisieren.

Zur Herstellung optisch adressierbarer Aufzeichnungsmodule wird BR in einer Polymermatrix (Gelatine) räumlich fixiert. Die Polymerschicht wird auf ein Glassubstrat aufgebracht und anschließend zum Schutz gegen äußere Einflüsse (Staub, Feuchtigkeit) mit einer zweiten Glasplatte abgedeckt, wobei diese durch Verwendung eines optischen Kleber fixiert wird. Der Kleber besaß zur Minderung refraktiver Effekte nahezu den gleichen Brechungsindex wie BR ( $n \sim 1.5$ ). Zur besseren Handhabung dieser Filmplatten werden diese in einen passenden Rahmen aus eloxiertem Aluminium eingesetzt.

## 2.5 Optimierung der Photochromie

Da für optische Anwendungen die photoinduzierbaren spektralen Änderungen genutzt werden, ist es vorteilhaft diese zu optimieren. Grundsätzlich bedeutet dies die Lebensdauer einzelner Intermediate im Photozyklus zu steuern, d.h. zu verlängern, wodurch es zur einer stärkeren Akkumulation beim Durchlaufen des Photozyklusses und somit zu einer größeren spektralen Änderung kommt. Eine Methode besteht in der Kühlung des umgebenden Mediums von BR, wodurch in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur verschiedene Intermediate thermisch stabilisiert werden können. Bei Temperaturabsenkung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erfolgt beispielsweise eine vollständige Stabilisierung des M410-Intermediates [36]. Die Steuerung der Lebensdauer des M-Intermediates repräsentiert die Schlüsselfunktion zur “Verstärkung” der photochromen Eigenschaften. Dies liegt an der großen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 160 nm in Bezug auf den Ausgangszustand B570. Neben dem Temperatureinfluß kann über den eingestellten pH-Wert oder die relative Feuchte im Filmmedium Einfluss auf die M-Lebensdauer genommen werden. Eine Absenkung der Protonenverfügbarkeit (hoher pH-Wert) reduziert die Reprotonierungsrate der SB, wodurch eine stärkere Akkumulation des  $\text{M}^{\text{II}}$ -Intermediates resultiert.

Eine sehr effiziente Modifikationsmöglichkeit besteht ferner in der punktuellen gentechnischen Mutation, wobei innerhalb der Aminosäuresequenz von BR ein gezielter Austausch einzelner funktioneller Gruppen vorgenommen wird. Bei der Mutante D96N wird der Protonendonor Asparaginsäure an Position 96 gegen Asparagin ausgetauscht, wodurch ebenfalls die Reprotonierungsrate der SB herabgesetzt wird. Weitere Beeinflussungsmöglichkeiten betreffen die Änderung des Druckes [37] oder die Verwendung von elektrischen oder magnetischen

---

Feldern. Biochemische Techniken erlauben den Austausch des Retinalchromophors durch Retinalanaloge [38]. Allerdings ist die thermische und photochemische Stabilität dieser Verbindungen, sowie die zu erwartende Photochemie schwer abzuschätzen.

Aufgrund der oben aufgeführten Modifikationsmöglichkeiten und deren Auswirkung auf die Größenordnung der damit verbundenen spektralen Änderungen im Photozyklus, wurde in dieser Arbeit für die Anwendung der holografische Interferometrie die Mutante D96N zur Filmherstellung verwendet. Der pH-Wert wurde gemäß [39] auf pH=11 eingestellt. Die Lebensdauer des M-Zustandes konnte hierdurch in den Minutenbereich angehoben werden, wodurch eine deutliche Steigerung der Sensitivität von BR-Filmen erzielt wird, da die benötigte Lichtmenge für eine feste definierte M-Population herabgesetzt wird. Die hohe spektrale Verschiebung von 160 nm zwischen den Intermediaten B und M und die damit verbundene Brechungs-indexänderung stellt die Grundlage der Attraktivität für zahlreiche optische Anwendungen dar.

### 3 Holografische Interferometrie und Bakteriorhodopsin-Filme

Nachdem die Eigenschaften und Funktionen von Bakteriorhodopsin beschrieben und die präparativen Schritte zur Herstellung von BR-Filmen erläutert wurden, wird basierend auf den Anforderungen der holografischen Interferometrie an das Aufzeichnungsmaterial die Verwendung von BR-Filmen im Vergleich zu weiteren potentiellen reversiblen Materialien begründet. Ferner werden in diesem Kapitel die Methoden der holografischen Interferometrie beschrieben, welche in dem entwickelten Interferometriesystem umgesetzt wurden (Kap.7). Die verwendeten BR-Filme dienen dort der Hologrammaufzeichnung.

#### 3.1 Reversible Aufzeichnungsmaterialien für die Holografie

Für die holografische Aufzeichnung existieren verschiedene reversible und nicht-reversible Materialien. Reversible Materialien werden vorrangig bei Informations-verarbeitenden Schritten als transiente Medien genutzt, wohingegen für die Langzeitspeicherung eher nicht reversible oder Materialien mit steuerbarer Reversibilität bevorzugt werden [40].

Die Sensitivität, das Auflösungsvermögen und der nutzbare Dynamikumfang stellen wesentliche Eigenschaften eines Aufzeichnungsmaterials dar. Die Sensitivität charakterisiert die benötigte Lichtmenge und der Dynamikumfang die Größenordnung der absorptiven und/oder dispersiven Änderung im Material. Zur Detektion (Auslesen des Hologramms) sollte das induzierbare holografische Gitter eine möglichst hohe Beugungseffizienz und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen.

In Tabelle 5 ist eine Zusammenstellung möglicher reversibler Aufzeichnungsmedien aufgeführt. Anhand dieser ist ein ideales holografisches Aufzeichnungsmaterial beliebig wiederverwendbar ( $>10^6$ ), ermöglicht eine hohe Beugungseffizienz ( $\eta > 25\%$ ), benötigt keine Aufnahmeentwicklung und zeigt im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Sensitivität von  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die Auflösung sollte in der Größenordnung von 5000 Linien/mm liegen und die Aufzeichnungsfläche nicht zu einer limitierenden Apertur in der Aufzeichnungsgeometrie führen [41].

Sämtliche dieser Anforderungen werden von einzelnen Materialien abgedeckt, doch keines erfüllt sämtliche dieser Anforderungen gleichzeitig. Die Entscheidung für oder gegen ein Aufzeichnungsmaterial hängt daher von der speziellen Anwendung ab.

Zur Realisierung der in dieser Arbeit betrachteten Anwendung der holografischen Interferometrie wurde ein reversibles Aufzeichnungsmaterial mit hoher Sensitivität und hohem Auflösungsvermögen benötigt. Bakteriorhodopsin (BR) basierte Filme stellen hierfür ein geeignetes Filmmaterial dar, da diese Anforderungen durch Optimierung der Photochemie realisiert und kontrolliert werden können. Die Beugungseffizienz von BR-Filmen ist im Vergleich zu anderen reversiblen Materialien eher geringer, doch ermöglicht die Aufzeichnung von Polarisationszuständen des Lichtes eine Methode zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses [42].

**Tab.5 Reversible Aufzeichnungsmaterialien und deren Eigenschaften [41,43]**

Reversible holografische Speichermaterialien	Spektraler Bereich [nm]	Beugungseffizienz ( % )	Sensitivität [ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ]	Polarisation	Zyklen	Gitter Typ
Photothermoplast	400 - 650	10	$10^1 - 10^2$	-	+ / $10^2$	Phase
Magneto-optisch	700 - IR	< 0.01	$10^4 - 10^5$	-	++	
Flüssigkristalle						
<i>nematisch</i>	300 - 500	50	$10^2 - 10^3$	+	+	Phase
<i>cholesterisch</i>	300 - 500	50	$10^4$	+	+	Phase
Photorefraktive Polymere	450 - 830	>50%	$10^1 - 10^4$	+	?	Phase
Photorefraktive Kristalle						
LiNbO <sub>3</sub> :Fe	350 - 800 <sup>(*)</sup>	25	$10^6$	-	++	Phase
Photochrome						
<i>Anorganisch</i>	300 - 700	1 - 2	$10^4 - 10^5$	+	+	Ampl.
<i>Organisch</i>	400 - 800	1 - 2	$10^2 - 10^4$	+	+	Phase
<i>BR-Filme (D96N)</i>	400 - 700	1 - 7	$10^1 - 10^3$	+	++ / $10^6$	Ampl. Phase
PAPs	400 - 800	100	$10^3 - 10^5$	+	+	Phase



BR-Filme lassen sich prinzipiell mit beliebig großer Apertur herstellen, wodurch auf abbildende und auflösungslimitierende Optiken zwischen dem Objekt und dem Film verzichtet werden kann. Da keine Filmentwicklung benötigt wird, ist bereits während der Aufnahme eine Rekonstruktion der Bildinformation möglich. Darüber hinaus sind sie nahezu beliebig oft wiederverwendbar ( $\sim 10^6$ ). Die in dieser Arbeit verwendeten sensitivierten BR-Filme auf der Basis der D96N-Mutante ermöglichen zudem die Aufzeichnung von lichtschwachen Objekten ( $50\text{-}100\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ), wodurch gute Voraussetzungen zur Anwendung der holografischen Interferometrie insbesondere auf diffus reflektierende Körper gegeben sind.

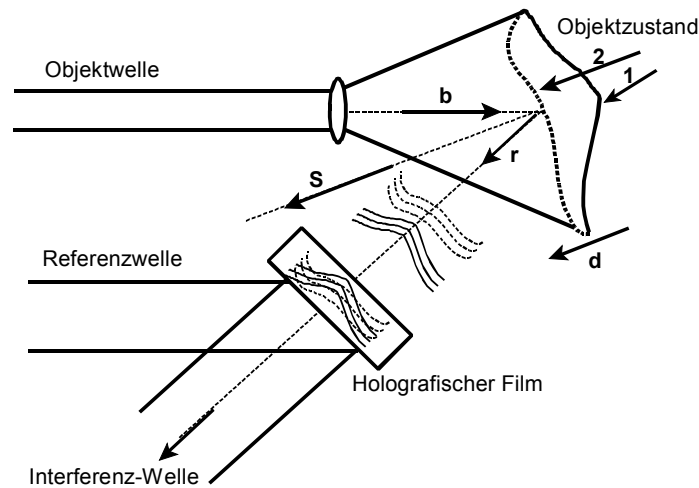
### 3.2 Holografische Interferometrie

Die holografische Interferometrie stellt ein kohärent optisches Verfahren zur kontaktlosen Messung von Oberflächendeformationen diffus reflektierender Objekte oder Brechzahländerungen in transparenten Medien dar. Das optisch auszuwertende Signal besteht aus zwei kohärenten Wellenfelder, wobei mindestens eines holografisch rekonstruiert wird. Eine der wichtigsten Anwendungen dieser Methode stellt die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung dar [44,45]. Immer, wenn strukturelle Schwächen unter mechanischer oder thermischer Belastung zu lokalen Deformationen der Oberfläche führen, ist die holografische Interferometrie als Prüfmethode geeignet. Hierzu gehört sowohl die Untersuchung von Objekten auf Risse und Spannungen, als auch das Auffinden von Verbundschwächen bei Kompositmaterialien. Hierdurch haben sich in den letzten 15 Jahren zahlreiche Anwendungen dieser Methode in der Industrie zur Qualitätssicherung etabliert. Zusätzlich findet man Anwendungen in Bereichen der Aerodynamik, der Medizin und der Wärmeleitungsuntersuchung. Für eine praktikable Nutzung der Methode unter industriellen Bedingungen, sollte das Material keine Entwicklung nach Hologrammaufzeichnung benötigen, da dies meist mit einer Entnahme und Repositionierung der Aufzeichnungsplatte verbunden ist (Silberhalogenide, Thermoplaste).

Für die Untersuchung von statischen oder dynamischen Deformationszuständen ist die Erzeugung eines holografischen Interferogrammes notwendig (Namensgebung der Methode). Hierzu existieren im wesentlichen die drei nachfolgend beschriebenen Interferometriemethoden, welche auch in dem entwickelten Interferometriesystem integriert wurden (Kap.7).

### 3.2.1 Doppelbelichtungstechnik

Mit einem geeigneten holografischen Aufbau werden zwei zeitlich getrennte Zustände eines Objektes holografisch aufgezeichnet. Nach der Aufzeichnung beider Hologramme im Filmmmedium, können unter Verwendung des Rekonstruktionsstrahls (Referenzwelle) beide Objektwellenfelder gleichzeitig rekonstruiert werden. Da beide Wellenfelder kohärent zueinander sind, interferieren diese und man erhält ein Interferogramm, welches ein Maß für die räumlich getrennten Zustände des Objektes darstellt. In Abbildung 3 ist das Zustandekommen der Interferenz zweier kohärenter Objektwellenfelder dargestellt.



**Abb.3** Schemazeichnung zur Entstehung des holografischen Interferogrammes der Objektzustände 1 und 2.

Die Änderung des Objektzustandes (1,2) ist durch den Verschiebvektor **d** beschrieben. Bei Rekonstruktion der Hologramminformationen kann in Richtung **r** ein virtuelles Bild der Objektoberfläche überzogen mit Interferenzstreifen beobachtet werden.

Für die mathematische Beschreibung seien die Objektzustände 1 und 2 durch Objektwellen repräsentiert. Die Phasen der Referenzwelle  $\mathbf{A}_R$  und der beiden Objektwellen  $\mathbf{A}_{O1}$  und  $\mathbf{A}_{O2}$  werden mit (1) notiert.  $\mathbf{A}_{O1}$  repräsentiert den Ausgangszustand und  $\mathbf{A}_{O2}$  den deformierten Zustand des Objektes.

$$\begin{aligned} A_{O1,2}(\vec{r}) &= a_O(\vec{r}) \cdot e^{i\varphi_{O1,2}(\vec{r})} \\ A_R(\vec{r}) &= a_R(\vec{r}) \cdot e^{i\varphi_R(\vec{r})} \end{aligned} \quad (1)$$

Die Aufzeichnung der beiden Hologramme erfolgt durch die Intensitätsverteilungen  $I_1$  und  $I_2$ .

$$I_{1,2} = (A_{O1,2} + A_R) \cdot (A_{O1,2} + A_R)^* = a_O^2 + a_R^2 + A_{O1,2} A_R^* + A_{O1,2}^* A_R \quad (2)$$

Bei Zugrundelegung einer linearen Aufzeichnung genügt die Betrachtung der Superposition  $H_A$  des doppelt belichteten Hologramms (3).

$$H_A \propto (I_1 + I_2) = 2a_O^2 + 2a_R^2 + (A_{O1} + A_{O2}) A_R^* + (A_{O1} + A_{O2})^* A_R \quad (3)$$

Für die Rekonstruktion des virtuellen Bildes  $H_{Av}$  ist der zu  $A_R^*$  proportionale Anteil (4) von Bedeutung.

$$H_{Av} \propto (A_{O1} + A_{O2}) A_R^* = a_O a_R (e^{i\varphi_{O1}} + e^{i\varphi_{O2}}) e^{i\varphi_R} \quad (4)$$

Bei Rekonstruktion der Objektwellenfelder mit der Referenzwelle ergibt sich für die abgebeugte Amplitude  $A_B$

$$A_B = A_R H_{Av} \propto (A_{O1} + A_{O2}) A_R^* A_R = a_O a_R^2 (e^{i\varphi_{O1}} + e^{i\varphi_{O2}}) \quad (5)$$

und die resultierende Intensitätsverteilung  $I_B$ .

$$I_B = |A_B|^2 \propto 2a_O^2 a_R^4 \cdot [1 + \cos(\varphi_{O2}(\vec{r}) - \varphi_{O1}(\vec{r}))] \quad (6)$$

In (6) zeigt sich eine typische Zweistrahlinterferenz anhand der durch den Kosinus der Phasendifferenz modulierten Grundintensität. Die abgebeugte Intensität  $I_B$  ist proportional zum Amplitudenquadrat der ursprünglichen Objektwelle und die Phasendifferenz  $\Phi(\mathbf{r}) = \varphi_{O2}(\mathbf{r}) - \varphi_{O1}(\mathbf{r})$  zur lokalen Verschiebung  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  zwischen den Belichtungen.

$$\Delta\Phi_{refl.} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{d} \cdot \vec{S} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{d} \cdot (\vec{r} - \vec{b}) \quad (7)$$

Die Grundgleichung der holografischen Interferometrie (7) beschreibt die Änderung der Phase in Abhängigkeit der in Abb.3 eingeführten Bezeichnungen für die Beleuchtungsrichtung  $\mathbf{b}$ , die Sensitivität  $\mathbf{S}$  und die Richtung der rekonstruierten Hologramminformation  $\mathbf{r}$ .

### 3.2.2 Zeitmittelungstechnik

Bei der Zeitmittelungstechnik geht die diffus reflektierte Objektwelle von einem schwingenden Objekt aus, wodurch nur eine Hologrammaufnahme benötigt wird. Jeder Punkt P kann durch seinen Ortsvektor  $\mathbf{r}$  und die Zeit  $t$  beschrieben werden. Im Verlauf der Bewegung existieren alle Zustände eines Objektpunktes für eine bestimmte Zeit  $\Delta t$ , d.h. für einen Teil  $\Delta t/T_B$  der Belichtungszeit  $T_B$ .

Bei der Rekonstruktion der Hologramminformation werden die Zustände des Objektes gemäß Ihrer Anteile der Belichtungszeit  $T_B$  beitragen. Das bedeutet: im Bildpunkt existieren alle Zustände des Objektpunktes, vertreten durch ihre komplexen Amplituden, gleichzeitig und superponiert. Die Interferenzen werden bei dieser Methode aus den zeitdominierenden Objektzuständen gebildet. Dieser Vorgang entspricht der zeitlichen Mittelung (8) über alle komplexen Amplituden der einzelnen Zustände des Objektpunktes im Verlauf der Belichtungszeit.

$$A_B(\vec{r}) = \frac{1}{T_B} \int_0^{T_B} A_O(\vec{r}, t) dt \quad , \quad A_O(\vec{r}, t) := a_O(\vec{r}, t) \cdot e^{i\varphi_0(\vec{r}, t)} \quad (8)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass lediglich die Objektwellenphase zeitabhängig ist, geht (8) in (9) über [46].

$$A_B(\vec{r}) = A_O(\vec{r}) \cdot \frac{1}{T_B} \int_0^{T_B} e^{i\delta_t(\vec{r}, t)} dt \quad (9)$$

Mit (9) läßt sich die abgebeugte Intensität  $I_B(\mathbf{r})$  definieren (10), wobei die Grundintensität  $I_0$  über die charakteristische Funktion  $M(\delta)$  moduliert wird.

$$I_B(\vec{r}) = |A_B(\vec{r})|^2 = I_0 \left| \frac{1}{T_B} \int_0^{T_B} e^{i\delta_t(\vec{r}, t)} dt \right|^2 := I_0 \cdot |M(\delta)|^2 \quad (10)$$

Für den Fall einer harmonischen Schwingung mit  $\delta_t = \mathbf{d}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) \cdot \sin(\omega t)$  ist  $M(\mathbf{r}) = J_0[\mathbf{d} \cdot \mathbf{S}]$ , d.h. die Intensität  $I_0$  wird durch die Besselfunktion nullter Ordnung moduliert (11):

$$I_{ZM}(\vec{r}) = I_0(\vec{r}) \cdot J_0^2[\vec{d}(\vec{r}) \cdot \vec{S}(\vec{r})] \quad (11)$$

Für das Auffinden von resonanten Schwingungsmoden eignet sich jedoch die nachfolgend beschriebene Echtzeittechnik wesentlich besser, da das Objekt während der Frequenzanregung beobachtet wird und resultierende Schwingungen direkt beobachtet werden [47].

### 3.2.3 Echtzeittechnik

Bei vielen Anwendungen ist es wünschenswert, die Änderung des Zustandes eines Objektes zeitkontinuierlich zu verfolgen. Hierzu gehören Untersuchungen zur Wärmeleitung, zur Untersuchung von Dichteänderungen und auch das Auffinden von Schwingungsresonanzen.

Bei dieser Methode wird nur eine Hologrammaufnahme für die Rekonstruktion benötigt, welche vom Ausgangszustand des Objektes aufgezeichnet und als Referenzhologramm bezeichnet wird. Zur Interferogrammbildung wird anschließend während der Rekonstruktion außer der Referenzwelle auch die Objektwelle eingeschaltet. Nach Transmission dieser durch den Film interferiert diese mit dem Hologrammsignal. Bei Veränderung des Objektzustandes in Bezug auf den Ausgangszustand, werden diese durch Interferenzen beobachtbar. Zur mathematischen Beschreibung dieser Methode werden die komplexen Amplituden der Objektwelle  $\mathbf{A}_{O1}$  und die Referenzwelle  $\mathbf{A}_R$  analog zur Doppelbelichtungstechnik definiert. Die Entstehung des virtuellen Bildes des Referenzhologramms  $\mathbf{H}_{Av}$  gilt (12).  $\beta_1$  repräsentiert die Intensität gemäß der Beugungseffizienz des Hologrammsignals:

$$\begin{aligned} H_A &\propto -\beta_1(a_O^2 + a_R^2) - \beta_1 A_O A_R^* - \beta_1 A_O^* A_R \\ H_{Av} &= H_A \cdot A_R = -\beta_1 a_O a_R e^{i(\varphi_{O1} - \varphi_R)} \end{aligned} \quad (12)$$

Die abgebeugte komplexe Amplitude und die Objektwelle  $\mathbf{A}_{O2}$  des neuen Zustandes (13) liefern dann das Echtzeitsignal (14).

$$A_{02}(\vec{r}) = \beta_2 A_{O1} e^{i\Delta\varphi(\vec{r})} \quad (13)$$

$$I_{EZ}(\vec{r}) = I_0[(\beta_1 - \beta_2)^2 + 2\beta_1\beta_2(1 - \cos(\Delta\varphi))], \quad I_0 = a_O(\vec{r})^2 \quad (14)$$

Die Beugungseffizienz  $\beta_1$  des Hologrammsignals und die Intensität  $\beta_2$  der durch den Film transmittierten Objektwelle bestimmen das Kontrastverhältnis des Interferogramms. In Tabelle 6 sind die Intensitätsbeziehungen bei der Echtzeittechnik und der Doppelbelichtungstechnik sowie die Eigenschaften der entsprechenden Interferogramme zusammengestellt.

**Tab.6 Intensitätsbeziehungen bei der Doppelbelichtungs- und Echtzeittechnik, ( $\beta_1, \beta_2 \leq 1$ ) [48]**

	Doppelbelichtungstechnik	Echtzeittechnik
Intensitätsbeziehung	$I_{DB} \approx 2I_0 \cdot a_R^4(\mathbf{r}) \cdot (1 + \cos(\Delta\varphi))$	$I_{EZ} \approx I_0(\beta_1 - \beta_2)^2 + 2\beta_1\beta_2(1 - \cos(\Delta\varphi))$
Intensitätsmaxima	$I_{MAX} = 4I_0$	$I_{MAX} = I_0(\beta_1 + \beta_2)^2$
Intensitätsminima	$I_{MIN} = 0$	$I_{MIN} = I_0(\beta_1 - \beta_2)^2$
Streifen für $\Delta\varphi(\mathbf{r}) = 0$	helle Streifen	dunkle Streifen
maximaler Kontrast K	$K=1$	$K = \frac{2\beta_1\beta_2}{\beta_1^2 + \beta_2^2} = \begin{cases} 1 & \text{für } \beta_1 = \beta_2 \\ < 1 & \text{für } \beta_1 \neq \beta_2 \end{cases}$

### 3.2.4 Phasenschiebungsverfahren

Für eine qualitative Auswertung der interferometrischen Daten wird nach lokalen Störungen im globalen Interferenzmuster gesucht. Stellen mit höherer Interferenzstreifendichte deuten auf eine Spannungskonzentration hin, unterbrochene Streifen zeigen Oberflächenrisse an und abrupte Richtungsänderungen der Interferenzstreifen entstehen durch Oberflächenknicke [49]. Bei einer quantitativen Auswertung wird aus dem Interferenzmuster punktweise mit  $P=P(x,y)$  das Verschiebungsvektorfeld bestimmt, aus dem dann weitere Größen wie Dehnungen oder Spannungen berechnet werden können. Die an P detektierte Intensität  $I(P)=I(x,y)$  kann dann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(x,y) = a(x,y) + b(x,y) \cdot \cos[\Phi(x,y)] \quad (15)$$

$a(x,y)$  repräsentiert additive Störungen, insbesondere durch Variation der Hintergrundausleuchtung und  $b(x,y)$  kennzeichnet multiplikative Störungen durch lokale Kontrastunterschiede und das Specklerauschen. Die Aufgabe der quantitativen Auswertung ist, aus dem Interferenzmuster und der Intensitätsverteilung  $I(x,y)$  die Phase  $\Phi(x,y)$  zu berechnen, aus welcher durch weitere Schritte die Verformung ermittelt wird. Hierfür müssen zum einen die zusätzlichen Störterme kompensiert und die Mehrdeutigkeit der Kosinusfunktion eliminiert werden. Die gängigsten Auswerteverfahren, d.h. die Streifenverfolgung, das Fouriertransformations-, das Heterodyn- und das Phasenschiebungsverfahren nutzen hierbei verschiedene Nebeninformationen. Bei der Streifenverfolgung wird durch Abzählen der Interferenzstreifen bei bekannter Verformungsrichtung die Deformation bestimmt.

Das Fouriertransformationsverfahren nutzt die Fouriertransformation zur Bandpaßfilterung im Ortsfrequenzraum, wodurch hochfrequentes Rauschen und Kontrastschwankungen reduziert werden. Beim Phasenschiebeverfahren werden mehrere phasengeschobene Interferogramme detektiert. Das Heterodynverfahren nutzt zwei frequenzverschobene Rekonstruktionsstrahlen, wobei die Schwebungsfrequenz zu einer zeitlichoszillierende Intensität führt, welche mit einer Photodiode abgescannt wird. In Tabelle 7 sind die verschiedenen Auswerteverfahren hinsichtlich ihres Realisierungsaufwandes und des erzielbaren Auflösungsvermögens zusammengestellt.

Tab.7 Vergleich verschiedener Auswerteverfahren gemäß [49]

	Streifen- verfolgung	Phasen- schieben	Fourier- Transform	Heterodyn- Verfahren
Anzahl Interferogramme	1	$\geq 3$	1	1
Genauigkeit	$\lambda$	$\lambda/100$	$\lambda/10$	$\lambda/1000$
Fehlerkompensation	nein	ja	ja	ja
vorzeichensensitiv	nein	ja	teilweise	ja
Realisierungsaufwand	gering	hoch	gering	sehr hoch
Störanfälligkeit	gering	mittel	gering	hoch

In dem entwickelten Interferometrie-System wurde zur Auswertung das Phasenschiebeverfahren realisiert, da zum einen die Notwendigkeit bestand, vorzeichensensitiv und mit hoher Auflösung ( $>\lambda/50$ ) zu messen und zum anderen der Installationsaufwand verglichen zum Heterodynverfahren [50] deutlich geringer ist.

Zur vollständigen Auswertung des Verschiebevektorfeldes  $\mathbf{d}(x,y)$  müssen die Komponenten der Verschiebevektoren ermittelt werden, wozu gemäß (7) mindestens drei Beobachtungsrichtungen notwendig sind. Beim Phasenschiebeverfahren erfolgt dies durch eine kontrollierte Änderung der Phase des Referenzstrahles während der Interferogrammdetektion. Die resultierenden Intensitätsverteilungen  $I_k(x,y)$  ergeben aufgrund definierter Phasenschübe  $\varphi_k$ .

$$I_k(x,y) = a_k(x,y) + b_k(x,y) \cdot \cos[\Phi(x,y) + \varphi_k] \quad k = 1..N \quad (16)$$

Das hieraus entstehende i.A. mindestens dreidimensionale Gleichungssystem wird zur Auswertung nach der Phase  $\Phi(x,y)$  aufgelöst. Bei Aufnahme von vier Intensitätsverteilungen mit  $\varphi_k=0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$  errechnet sich Phasenverteilung mit (17).

$$\Phi(x,y) = \arctan\left(\frac{I_4(x,y) - I_2(x,y)}{I_1(x,y) - I_3(x,y)}\right) \quad (17)$$

Aufgrund des Wertebereiches des Arcustangens von  $-\pi/2$  bis  $\pi/2$  müssen zur stetigen Berechnung der Phasenverteilung  $\Phi(x,y)$  die auftretenden Unstetigkeiten an den Sprungstellen beseitigt werden. Hierzu existieren verschiedene Algorithmen [51]. Meist wird zur Verstetigung der Phasenverteilung eine Vielfachheit  $q(x,y)[q \in \mathbb{N}^+]$  eingeführt, mit welcher zu jedem Phasenwert  $\Phi(x,y)$  das Produkt  $q(x,y) \cdot \pi$  in Abhängigkeit der Sprunghöhe addiert wird. Die Vielfachheit  $q(x,y)$  kann bis auf eine Anfangskonstante  $C$  bestimmt werden [52].

Die Anfangskonstante  $C$  kann durch die Festlegung einer Streifenordnung nullter Ordnung am Punkt  $P=P(x_1,y_1)$  auf Null gesetzt werden, d.h.  $q(x_1,y_1)=0$ . Bei Anwendung des Verfahrens werden in Abhängigkeit der Konstanz des Phasenschubes  $\varphi_k$  Auflösungsgenauigkeiten im Bereich von  $\lambda/10$  bis  $\lambda/200$  erzielt.

### 3.2.5 Kompensation von Phasenstellfehlern

Die Phasenshift-Algorithmen verlangen in der Regel einen konstanten Phasenschub  $\varphi_k$ . Ist diese Bedingung aufgrund linearer Stellfehler oder stochastischer Fehler nicht erfüllt, addieren sich zusätzliche Phasenschübe. Typische Fehlerquellen hierzu stellen Temperaturschwankungen oder auch störende mechanische Schwingungen dar. Ebenso führen Intensitätsveränderungen während der Aufnahme der phasengeschobenen Interferenzmuster zu Berechnungsfehlern der Phase  $\Phi$  [53]. Zur Kompensation von systematischen Stellfehlern des Phasenschiebers (Piezokristall) existieren jedoch hilfreiche Algorithmen. Bei Aufnahme von fünf Intensitätsverteilungen liefert die folgende Berechnung der Phase (18) eine gute Kompensation kleiner linearer Stellfehler [54,55].

$$\Phi(x,y) = \arctan\left(\frac{2(I_2(x,y) - I_4(x,y))}{2I_3(x,y) + I_5(x,y) - I_1(x,y)}\right), \quad \varphi_k = \pi - (k-1) \cdot \frac{\pi}{2} \quad (18)$$

In dem entwickelten Interferometrie-System (Kap.7) ist daher dieser Algorithmus verwendet worden, d.h. es werden stets fünf Intensitätsverteilungen zur Berechnung des Verformungsfeldes  $\mathbf{d}(x,y)$  detektiert.



## 4 Charakterisierung des Dynamikumfangs

Für den Einsatz von Bakteriorhodopsin-Filmen in einer optischen Anwendung, ist es sinnvoll die hierfür nutzbaren Eigenschaften des Filmmaterials zu optimieren und anzupassen. Bei der holografischen Aufzeichnung mit BR-Filmen betrifft dies Parameter, welche die photoinduzierbaren absorptiven sowie dispersiven Änderungen steuern.

Die Sensitivität des Materials charakterisiert die hierfür benötigte Lichtmenge und der Dynamikumfang die Größe der maximal induzierbaren spektralen Änderung, welche über die optische Dichte definiert ist. Zur Untersuchung der Auswirkung des Dynamikumfangs sind BR-Filme mit unterschiedlichen optischen Dichten präpariert und die Sensitivität durch Variation der relativen Feuchte im Filmmedium eingestellt worden. Darüber hinaus wird die Kinetik der spektralen Änderungen in Abhängigkeit der aktinischen Lichtleistungen untersucht.

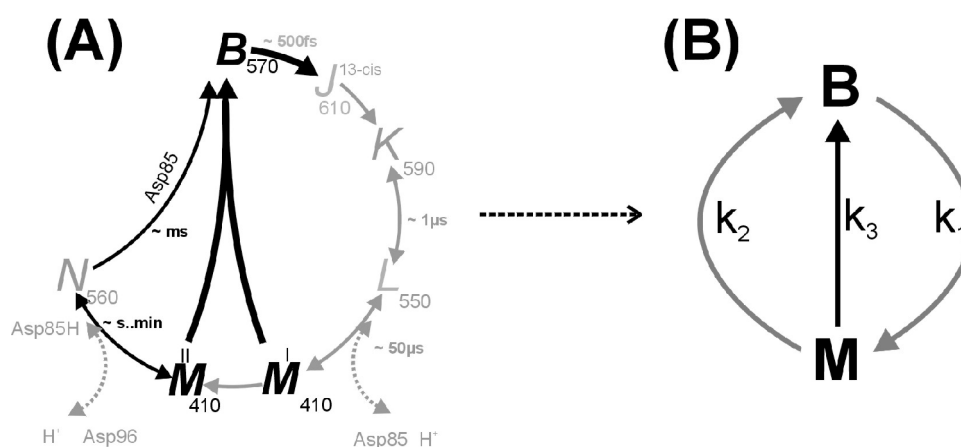
Aufgrund der Verwendung der D96N-Mutante zur BR-Filmherstellung und der maximal benötigten ms-Zeitauflösung kann der in Kapitel 2 eingeführte Photozyklus auf ein Zweizustandsmodell (ZZM) reduziert werden, wodurch sich die analytische Darstellung der Untersuchungsmethoden deutlich vereinfacht. Die Gültigkeit des ZZM muß hierzu bei sämtlichen Messungen verifiziert werden.

### 4.1 Das Zwei-Zustandsmodell

Die in dieser Arbeit verwendeten BR-Filme basieren auf der D96N-Mutante von Bakteriorhodopsin. Im Filmmedium wird gemäß [39] ein pH-Wert von 11 eingestellt. Diese Kombination führt im BR-Film zu einer thermischen Stabilisierung des M-Intermediates in der Größenordnung von wenigen Minuten (1..4). Aus diesem Grund dominieren bei den so präparierten BR-Filmen die beiden Intermediate B570 und M410 die Zeitabhängigkeiten im Photozyklus von BR. Durch das basische Milieu findet ferner keine Akkumulation des O-Intermediates mehr statt [56]. Bei Betrachtung einer ms-Zeitauflösung der untersuchten spektralen Änderung, kann zudem die Population der frühen Intermediate J, K und L vernachlässigt werden, da diese unter 1% liegen [57].

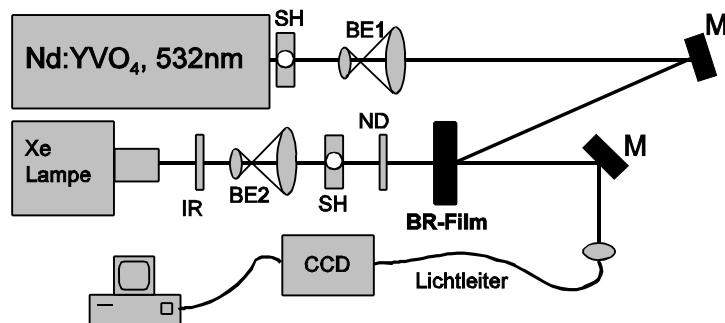
Aufgrund dieser Überlegungen wird ein deutlich vereinfachter Photozyklus eingeführt, welcher

nur aus dem Ausgangsintermediat B und dem langlebigen Intermediat M besteht. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4 sowohl der wesentliche Anteil (A) des in Kapitel 2 eingeführten Photozyklusses als auch das reduzierte Zwei-Zustandsmodell (ZZM) (B) dargestellt. Im Photozyklus (A) ist bereits die Photoisomerisierung über das O-Intermediat ausgeblendet. Die schwarzen Pfeile in (A) repräsentieren die noch relevanten Übergänge, wobei dünne Pfeile thermischen und fette den photochemischen Übergängen entsprechen. Im Zwei-Zustandsmodell (B) sind ausschließlich diese Übergänge übernommen worden. Die grauen Pfeile beschreiben dort die photochemischen Schritte und der schwarze die thermische Relaxierung vom M- zum B-Intermediat. Die hiermit verbundenen Reaktionsraten werden mit  $k_1$  bis  $k_3$  bezeichnet.



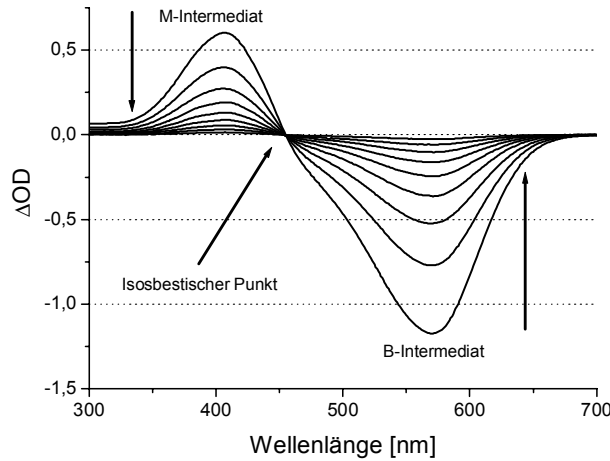
**Abb.4 (A): Photozyklus der D96N-Mutante von BR im basischen Milieu (pH >10).** Schwarze Pfeile repräsentieren die zeitlich relevanten Übergänge. **(B):** Zwei-Zustandsmodell (ZZM), welches nur zeitlich dominierende Schritte aus (A) beinhaltet.

Das in Abb.4B eingeführte ZZM wird im folgenden durch eine zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchung der Konzentrationsänderung der beteiligten Intermediate B und M verifiziert. Durch eine Belichtung innerhalb der B-Bande wird unter konstanten Umgebungsbedingungen ein intensitätsabhängiges, stationäres Gleichgewicht der beiden Zustände erzielt. Unter Verwendung eines Weißlichtspektrometers [Instaspec IV, LOT Oriel, 1024x512 Pixel] ist gemäß des in Abb.5 dargestellten optischen Aufbaus die zeitliche Absorptionsänderung der beteiligten Intermediate betrachtet worden.



**Abb.5** Meßaufbau zur Detektion von Absorptionsänderungen in BR-Filmen. Das Weißlichtspektrum einer Xenon-Lampe dient der Detektion über ein temperierbares Diodenarray eines Gitterspektrographen. Als aktinische Lichtquelle wird ein Nd:YAG - Laser verwendet.

Als Detektionslicht wurde Weißlicht einer XENON-Hochdrucklampe verwendet. Für die Strahlführung wurde dieses parallel aufgeweitet und durchläuft anschließend einen Infrarotfilter (IR, KG1 Schott) um den dominierenden IR-Anteil des Spektrums zu entfernen. Da als aktinische Lichtquelle ein Nd:YAG Laser (Coherent DPSS 200, 532 nm) mit linearer Polarisation verwendet wurde, ist zum Abgleichen der Polarisationen ein Linearpolfilter für das Detektionslicht genutzt worden. Ferner wurde die Intensität des Weißlichtes durch Neutralglasfiltern (ND) soweit abgeschwächt, dass keine meßbare photochemische Anregung detektiert werden konnte. Das Detektionslicht gelangt nach Transmission durch den BR-Film über eine Einkoppel-Linse ( $f=50\text{mm}$ ) in eine Lichtleitfaser und wird anschließend durch einen Gitterspektrographen detektiert. Im ersten Schritt wurde ein Spektrum des Ausgangszustandes nach Anregung als Referenz gespeichert, um dann die resultierende Absorptionsänderung ( $\Delta a \equiv \Delta OD$ ) in Form eines Differenzspektrums zu messen. Abb.6 zeigt die zeitabhängige Absorptionsänderung nach aktinischer Anregung. Die Pfeile deuten die Richtung der zeitlichen Änderung an. Das M-Intermediat relaxiert thermisch bei damit verbundener Konzentrationszunahme des B-Intermediates (Repopulation). Die Differenzspektren zeigen eindeutig einen isosbestischen Punkt, welches ein Indiz dafür ist, dass nur zwei spektroskopisch unterscheidbare Zustände an der Absorptionsänderung beteiligt sind [58]. Eine Reduzierung des Photozyklusses auf das ZZM, zur Untersuchung spektraler Änderungen auf einer ms-Skala, ist daher sinnvoll und gerechtfertigt. Die hohe spektrale Verschiebung von 160 nm zwischen den beiden Intermediaten B und M ist Grundlage der Attraktivität BR-basierter optischer Anwendungen.



**Abb.6** Differenzspektren eines BR-Filmes nach aktinischer Anregung in der B-Bande. Die Pfeile deuten die Richtung des zeitlichen Verlaufes an. Der isosbestische Punkt bei 450 nm, ist ein Indiz für nur zwei beteiligte spektrale Zustände im betrachteten Zeitfenster. Der zeitliche Abstand der Spektren betrug 20 Sekunden.

Die in Abb.6 aufgetragene Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD$  wird über die Änderung der Transmission errechnet. Die optische Dichte  $OD$ , die Änderung  $\Delta OD$  und die Transmission  $T$  sind bei BR-Filmen über die beteiligten Konzentrationen der Intermediate definiert(19):

$$\begin{aligned}
 T(I_A, \lambda) &= 10^{-OD(I_A, \lambda)} \\
 \text{mit} \\
 OD(I_A, \lambda) &= \sum_i (c_i(I_A) \cdot \epsilon_i(\lambda) \cdot d) \\
 \Delta OD(I_A, \lambda) &= \sum_i (\Delta c_i(I_A) \cdot \epsilon_i(\lambda) \cdot d)
 \end{aligned} \tag{19}$$

$\epsilon_i(\lambda)$  beschreibt die von der Wellenlänge abhängige molare Extinktion [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] und  $c_i(I_A)$  die von der aktinischen Intensität  $I_A$  abhängige Konzentration des i-ten Intermediates [ $\text{mol l}^{-1}$ ]. Im Falle des ZZM betrifft dies nur die beiden langlebigen Intermediate B und M. Die im weiteren genutzte Notation für die optischen Dichte eines BR-Filme wird mit (20) definiert:

$$OD := OD_{570} = OD(0, 570) = C_B(0) \cdot \epsilon_B(570) \cdot d \tag{20}$$

### 4.1.1 Die photochemischen Raten im ZZM

Die photochemischen Raten des ZZM repräsentieren die Geschwindigkeitskonstanten der Intermediatübergänge. Thermisch induzierte Übergänge, in diesem Fall die Relaxation von M nach B, hängt maßgeblich von der Umgebungstemperatur im Medium ab. Die zugehörige Reaktionsrate  $k_3$  wird über den reziproken Wert der Lebensdauer  $\tau_M$  definiert. Die photochemischen Raten werden mit Hilfe des Strahlungsfeldes, der Quanteneffizienz des photochemisch induzierten Übergangs und der Wellenlängen abhängigen Extinktion definiert.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 2.303 \cdot \varepsilon_B(\lambda) \cdot \Phi_{B \rightarrow M} \cdot \frac{\lambda}{N_A \cdot h \cdot c} \cdot I_A = \alpha_{\lambda_1} \cdot I_A \\
 k_2 &= 2.303 \cdot \varepsilon_M(\lambda) \cdot \Phi_{M \rightarrow B} \cdot \frac{\lambda}{N_A \cdot h \cdot c} \cdot I_A = \alpha_{\lambda_2} \cdot I_A \\
 k_3 &= \frac{1}{\tau_m}
 \end{aligned} \tag{21}$$

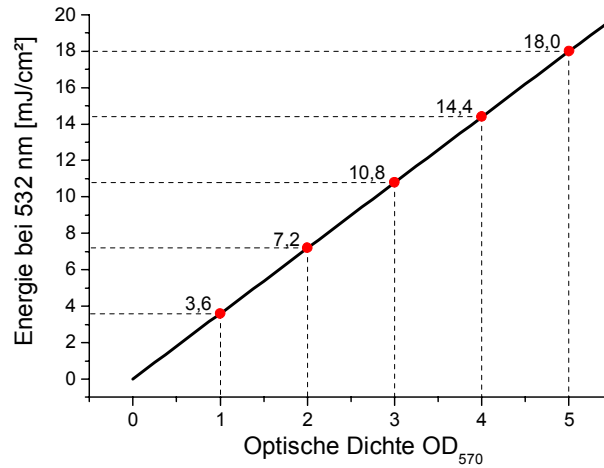
$k_1$  repräsentiert die Reaktionsrate des photochemischen Schrittes von B nach M (Bleichvorgang),  $k_2$  den Schritt von M nach B (Löschvorgang) und  $k_3$  repräsentiert die thermische Relaxierung des M-Zustandes.  $\varepsilon_B(\lambda)$  ist die molare Extinktion und  $\Phi$  die Quanteneffizienz des photochemischen Übergangs. Die Avogadrokonstante  $N_A$ , die Planck-Konstante  $h$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$  dienen der Umrechnung der Einheit [mW] in Einstein [mol Photonen]. Die aktinische Intensität  $I_A$  wird in mW/cm<sup>2</sup> angegeben und  $\alpha_\lambda$  repräsentiert die Wellenlängen-abhängige Reaktionskonstante. Die Lebensdauer  $\tau_m$  ist die Zeit nach Abfall der Konzentration des M-Zustandes auf 1/e. In der nachfolgenden Tabelle sind die photochemischen Reaktionskonstanten, die Quanteneffizienzen, die molaren Extinktionen und die verwendeten Wellenlängen zusammengestellt.

**Tab.8 Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionsparameter [59]**

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	mol. Extinktion $\varepsilon_i$	Quanteneffizienz $\Phi$	Reaktionskonstante $\alpha_\lambda$
532	42000	0.64	0.275
413	45000	0.64	0.228

Diese Definitionen der photochemischen Raten gelten jedoch uneingeschränkt nur für den Grenzfall eines Photonenüberschusses im Vergleich zur betrachtenden BR-Konzentration bezogen auf ein Referenzvolumen im Film. Inwieweit diese gegeben ist wird durch die

nachfolgende Abschätzung verifiziert. Die Energie eines Photons der Wellenlänge 532 nm beträgt  $3.73 \times 10^{-19}$  Joule. Damit ergibt sich eine Anzahl von  $2.67 \times 10^{15}$  Photonen bei  $1 \text{ mJ/cm}^2$ . Zur Bewertung des Photonen-BR-Verhältnisses werden nachfolgend die Lichtmengen für ein Photonen-BR-Verhältnis von eins in Abhängigkeit der optische Dichte dargestellt (Abb.7).



**Abb.7** Errechnete Lichtmenge in  $\text{mJ/cm}^2$  bei 532 nm zur Einstellung eines Photonen-BR-Verhältnisses von eins in Abhängigkeit der optischen Dichte des Filmes.

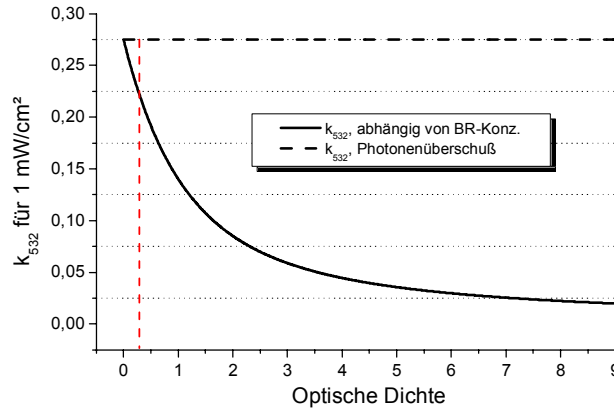
Die in dieser Arbeit maximal verwendeten Lichtenergien bei cw-Anregung lagen stets in der Größenordnung einiger Millijoule. Da die kleinste optische Dichte der präparierten BR-Filme  $OD_{570}=0.5$  beträgt, muß von dem Fall des Photonenüberschusses abgesehen werden. Daher wird eine modifizierte photochemische Rate eingeführt (22), welche im Gegensatz zu (21) das Verhältnis der Photonenzahl zur BR-Konzentration berücksichtigt.

$$k_{1,2} = \frac{(1 - T) \cdot N_{\text{Photonen}} \cdot \Phi}{C_{BR}} \cdot I_A = \alpha_{\lambda_{1,2}}^* \cdot I_A \quad \text{mit} \quad T = 10^{-OD_{1,2}} \quad (22)$$

T beschreibt die Wellenlängen abhängige Transmission, N die Anzahl der Photonen in Einstein,  $\Phi$  die Quanteneffizienz der Photoreaktion und C die Konzentration der BR-Moleküle. Die Indizes 1,2 repräsentieren die photochemische Reaktionsraten im ZZM. Durch den Term (1-T) wird die Zahl der Photonen durch die Anzahl der absorbierten Photonen dargestellt [60,61].

In Abbildung 8 ist zum einen die konstante Reaktionsrate  $k_1(B \rightarrow M)$  gemäß Tabelle 8 und zum anderen die berechnete Reaktionsrate (22) in Abhängigkeit der optischen Dichte für jeweils  $I_A=1 \text{ mW/cm}^2$  dargestellt. Für den Fall des Photonenüberschusses, d.h. für kleine BR-

Konzentrationen nehmen beide Reaktionsraten identische Werte an. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Reaktionsrate (22) mit zunehmender BR-Konzentration. Die gestrichelte rote Linie markiert ein Photonen-BR-Verhältnis von eins für  $E=1 \text{ mJ/cm}^2$  bei 532 nm.



**Abb.8** Photochemische Raten gemäß des Übergangs von B- zum M-Intermediat für  $I_A=1 \text{ mW/cm}^2$  bei 532 nm.

Für die Berechnung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung der Intermediate B und M unter aktinischem Lichteinfluss muss das Differenzialgleichungssystem(23) gelöst werden. Mit der Konstanz der Gesamtkonzentration  $B_0=B(t)+M(t)$  und der Anfangsbedingung  $B(0)=B_0$  lassen sich die Gleichungen vollständig lösen.

$$\begin{aligned} dB / dt &= -k_1 \cdot B(t) + k_2 \cdot M(t) + k_3 \cdot M(t) \\ dM / dt &= +k_1 \cdot B(t) - k_2 \cdot M(t) - k_3 \cdot M(t) \end{aligned} \quad (23)$$

Mit den Reaktionsraten  $k_1$  bis  $k_3$  des ZZMs resultiert dann für die zeitabhängigen Konzentrationsänderungen des B- und M-Intermediates:

$$B(t) = B_0 \cdot \frac{1}{k_{123}} (k_{23} + k_1 \cdot \exp^{-(k_{123} \cdot t)}) \quad (24a)$$

$$M(t) = B_0 \cdot \frac{k_1}{k_{123}} (1 - \exp^{-(k_{123} \cdot t)}) \quad \text{mit} \quad k_{ijk} = k_i + k_j + k_k \quad (24b)$$

In Abhängigkeit von der aktinischen Intensität sowohl in der B- als auch in der M-Bande und unter Berücksichtigung der thermischen Relaxierung lassen sich die stationären Zustände( $t \rightarrow \infty$ )  $B_{ss}$  und  $M_{ss}$  definieren, welche ausschließlich über die Reaktionsraten und die Gesamtkonzentration  $B_0$  definiert sind:

$$B_{SS} = \lim_{t \rightarrow \infty} B(t) = B_0 \frac{k_{23}}{k_{123}} \quad , \quad M_{SS} = \lim_{t \rightarrow \infty} M(t) = B_0 \frac{k_1}{k_{123}} \quad (25)$$

Zur Beschreibung des Anteils der von B nach M konvertierten BR Moleküle wird ferner eine Bleichrate  $R_B$  eingeführt.  $t_x$  entspricht der Zeit zur Erlangung eines festen Bleichgrades  $x \cdot R_B$  mit  $0 \leq x \leq 1$  gemäß (24a).

$$R_B := \frac{B_0 - B_{SS}}{B_0} = \frac{k_1}{k_{123}} = \frac{M_{SS}}{B_0} \quad (26a)$$

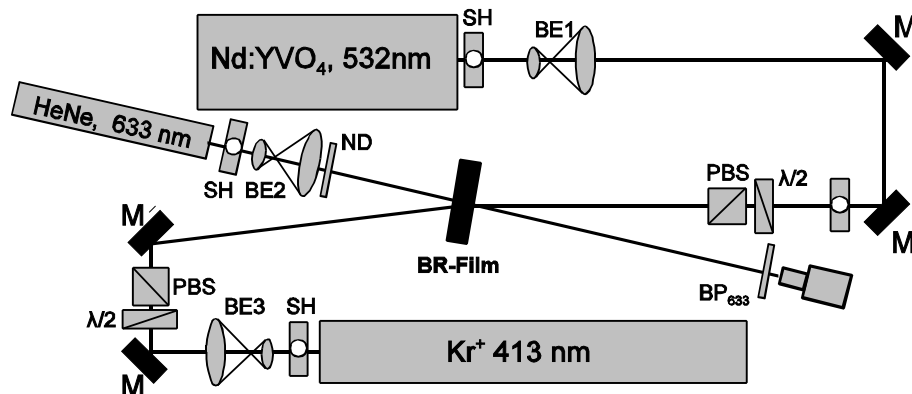
$$t_x := \frac{\ln[1 / (x \cdot R_B)]}{k_{123}} \quad (26b)$$

Die prozentuale Bleichung beschreibt die vom aktinischen Licht abhängige Änderung der Konzentration des B-Intermediates bezogen auf die Ausgangskonzentration  $C_B(0)$ . Eine vollständige Akkumulation des M-Intermediates im ZZM entspricht einer Bleichung von 100%.

## 4.2 Dynamikumfang von BR-Filmen

Zur Ermittlung des nutzbaren Dynamikumfangs werden im folgenden Messungen zur Untersuchung der Bleichbarkeit von BR-Filmen durchgeführt. Da sowohl die relative Feuchte als auch die optische Dichte Einfluss nehmen, wurden BR-Filme mit verschiedenen optischen Dichten und relativen Feuchten untersucht (Abb.9). Der gemessenen Bleichgrad bezieht sich dabei stets auf die Polarisationsrichtung der aktinischen Anregung und nicht auf die absolute Bleichung des Filmes.



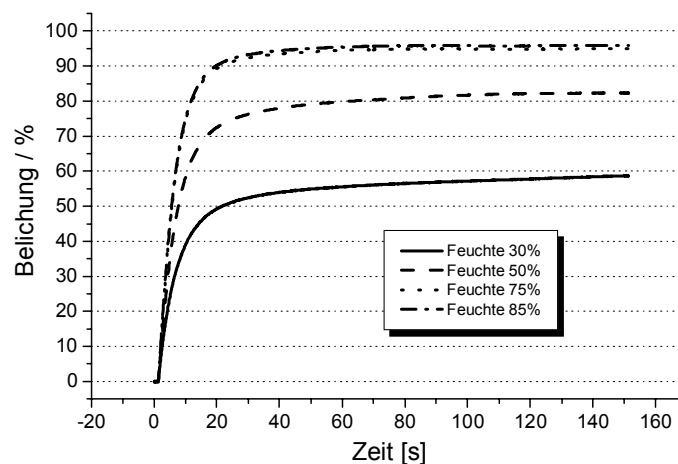


**Abb.9 Optischer Aufbau zur Messung der photochemisch induzierten Absorptionsänderungen bei BR-Filmen.** Linear polarisiertes Licht eines Nd:YAG Lasers (532 nm) wurde für die induzierte Bleichung(B→M) verwendet. Als Detektionslicht diente ein Helium-Neon Laser, die 413 nm Linie des Krypton Lasers wurde für den photochemischen Löschvorgang(M→B) verwendet.

Für die photochemisch induzierte Bleichung(B→M) wurde die 532 nm-Linie eines Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers verwendet. Um eine nahezu homogene Intensitätsverteilung zu erhalten wurde die TEM<sub>00</sub>-Mode des Lasers unter Verwendung der Strahlaufweitung (BE1), bestehend aus einem Mikroskopobjektiv (20x) und einer Sammellinse (f=300 mm), parallel aufgeweitet und durch die nachfolgend montierte Irisblende mit einem Durchmesser von 1 cm gefiltert. Die Kombination aus Halbwellenplatte (λ/2) und polarisierenden Strahlteiler (PBS) ermöglichte die Intensitätsregelung. Für die Detektion der photoinduzierten Bleichung innerhalb der B-Bande wurde ein linear polarisierter HeNe-Lasers (632.8 nm) genutzt. Die um einen Faktor 3 geringere Extinktion bei dieser Wellenlänge ermöglicht bei zusätzlicher Aufweitung und Abschwächung auf 150 nW (φ=5 mm) durch mehrere Neutralglasfilter (ND) eine Unterdrückung relevanter Photochemie während des Detektionsvorganges. Für die Detektion wurde eine kalibrierte Photodiode verwendet. Die 413 nm-Linie des Krypton-Ionen-Laser wurde für den photoinduzierten Löschvorgang verwendet. Auch hier kam eine Kombination aus Halbwellenplatte und polarisierenden Strahlteiler für die Intensitätsregelung zum Einsatz. Zur Unterdrückung von Streulicht der 532 nm und der 413 nm Linie, wurde ein Interferenz-Bandpass (632.8 ± 10nm) vor der Detektionsphotodiode verwendet.

#### 4.2.1 Einfluss der relativen Feuchte

Durch Variation der relativen Feuchte bei konstanter OD und aktinischer Intensität wurde der maximale Bleichgrad  $R_B$  in Abhängigkeit der relativen Feuchte betrachtet. Zur Optimierung von BR-Filmen für die Anwendung in der holografischen Interferometrie, wurde der Einfluss der relativen Feuchte auf die Bleichbarkeit untersucht. Hierzu wurden BR-Filme mit relativen Feuchten von 30, 50, 75 und 85% präpariert. Die relative Feuchte wurde durch Klimatisierung im Klimaschrank eingestellt. Um vergleichbare Resultate zu erhalten sind sämtliche Filme auf eine optische Dichte von  $OD=1.5$  eingestellt worden. Die in Abbildung 10 dargestellte photochemische Bleichung in Abhängigkeit der Bleichzeit zeigt eine signifikante Abhängigkeit der maximal induzierbaren Bleichung  $R_B$  von der relativen Feuchte. Als aktinische Intensität wurde  $1 \text{ mW/cm}^2$  bei  $532 \text{ nm}$  gewählt.



**Abb.10** Photoinduzierte Bleichung in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene relative Feuchten der BR-Filme.

Maximale Bleichgrade  $R_B$  von 95% werden bei relativer Feuchte (rF) von 75% und 85% erzielt. Bei geringerer rF nahm der maximale Bleichgrad deutlich ab. In Tabelle 9 sind die ermittelten Bleichgrade  $R_B$  in Abhängigkeit der rF, sowie die Zeiten für eine 50-prozentige relative Bleichung, d.h.  $\frac{1}{2}R_B$  zusammengestellt. Zusätzlich zu den gemessenen Bleichgraden wurden diese auch auf der Basis des ZZM mit (25) berechnet ( $R_B^*$ ).

**Tab.9 Vergleich der maximalen Bleichgrade in Abhängigkeit der relativen Feuchte im BR-Film**

	rel. Feuchte 30%	rel. Feuchte 50%	rel. Feuchte 75%	rel. Feuchte 85%
$R_B$	59%	82%	94.5%	95%
$R_B^*$ , gem. ZZM	98%	98%	98%	98%
$t$ [s] für $\frac{1}{2} \cdot R_B$	5,5	4,6	4	4

Der Vergleich der berechneten ( $R_B^*$ ) und gemessenen  $R_B$ -Werte zeigt eine zunehmende Abweichung bei geringeren relativen Feuchten, d.h. das ZZM zeigt nur bei hohen relativen Feuchten (75%, 85%) eine gute Übereinstimmung. Der Mechanismus, welcher die unterschiedlichen Bleichungsgrade bewirkt ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die Effizienz des irreversiblen Übergangs von  $M^I$  nach  $M^{II}$  im Photozyklus von BR mit abnehmender relativer Feuchte sinkt [62]. Die resultierende Populationsverteilung zwischen den thermisch zueinander reversiblen Intermediaten  $M^I$ , L, und K bewirkt eine stärkere Unterbrechung des Übergangs von B nach M durch photochemische Rückisomerisierung von L550 oder K590 zu B570. Darüber hinaus sinkt die Protonenbeweglichkeit durch Herabsetzen der relativen Feuchte und die Deprotonierung der SB beim Übergang von L550 nach  $M^I$  wird erschwert. Ein modifiziertes Photozyklus-Modell hierzu ist in [39] dargestellt worden. Beide Faktoren führen zu einer Verringerung der maximal induzierbaren Bleichung des BR-Filmes.

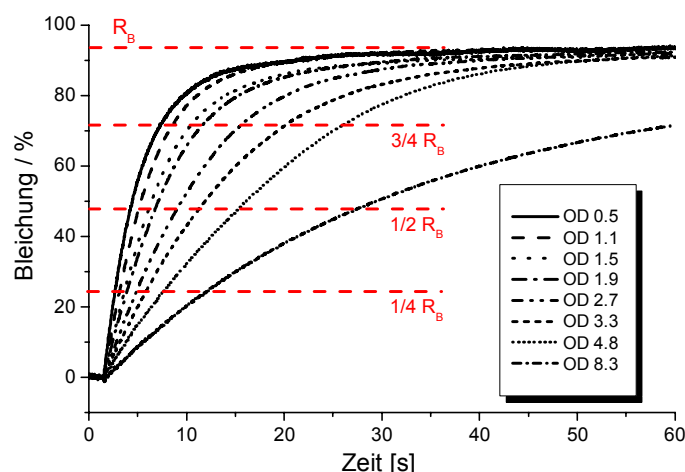
Die relative Feuchte kontrolliert daher die maximal induzierbare Bleichung und die Sensitivität des Filmes. Diese ergibt sich aus der benötigten Lichtmenge für einen Bleichungsgrad. Aufgrund der sehr hohen Bleichbarkeit und somit Dynamik von BR-Filmen mit  $rF=75\%$  und  $rF=85\%$ , stellen diese Filme eine geeignete Wahl für die holografische Aufzeichnung dar. Da Filme mit mehr als 80% relativer Feuchte präparative Probleme bereiten, wurde für die nachfolgenden Messungen durchweg mit Filmen der relativen Feuchte 75% gearbeitet.

#### 4.2.2 Einfluss der optischen Dichte

Nachdem in Abschnitt 4.2.1 eine Bleichbarkeit von ca. 95% bei einer relativen Feuchte von 75% ermittelt wurde, wird im folgenden der Einfluss der optischen Dichte auf die Bleichbarkeit und auf die Bleichkinetik betrachtet werden.

Für vergleichbare Messungen sind BR-Filme mit optischen Dichten von 0.5 bis 8.3 präpariert worden. Die photochemische Bleichung von BR-Filmen ist bei verschiedenen optischen Dichten

in Abhängigkeit der Zeit gemessen worden (s. 4.2.1). Die Intensität des aktinischen Lichtes ( $\lambda=532$  nm) betrug  $I_A=1$  mW/cm<sup>2</sup>. Abbildung 11 zeigt eine Kurvenschar mit typischen Sättigungsverläufen. Eine maximale Bleichung von 96% wurde mit dem Film der geringsten  $OD_{570}=0.53$  erzielt.



**Abb. 11 Photochemisch induzierte Bleichung** in Abhängigkeit der Bleichzeit für verschiedene optische Dichten  $OD_{570}$ .

In Tabelle 10 sind die daraus ermittelten maximalen Bleichgrade  $R_B$  und für feste Bleichgrade ( $1/4$ ,  $1/2$ , und  $3/4 R_B$ ) die benötigten Bleichzeiten in Abhängigkeit der optischen Dichte dargestellt. Für einen analytischen Vergleich mit dem ZZM wurden zusätzlich die maximale Bleichung  $R_B$  und die Bleichzeiten für den Bleichgrad  $1/2 R_B$  in Abhängigkeit der optischen Dichten berechnet und in Tabelle 10 grau hinterlegt. Die Indizes N1,2 kennzeichnen die numerische Ermittlung. Für  $R_B^{N1}$  wurde eine dynamische Berechnung unter Berücksichtigung der sich zeitlich ändernden Konzentration von B in der Reaktionsrate  $k_1$  während des Bleichvorgangs durchgeführt.  $R_B^{N2}$  repräsentiert die Berechnung gemäß (25) für den stationären Zustand auf der Basis der definierten Reaktionsraten für den Fall eines Photonenüberschusses. Die berechneten Werte ( $R_B^{N1}, R_B^{N2}$ ) zeigen untereinander eine sehr gute Übereinstimmung. Die leichten Abweichungen zu den experimentell Werten ist dabei auf die Nicht-Berücksichtigung des Streuuntergrundes bei 532 nm zurückzuführen. Für die Berechnung der Bleichzeiten  $t^{N1}$  und  $t^{N2}$  wurden ebenfalls verschiedene Ansätze gewählt.

$t^{N2}$  ergibt sich aus der Berechnung unter Berücksichtigung der optischen Dichte in den Reaktionsraten (26b u. 22). Bei  $t^{N1}$  wurde erneut eine zeitdynamische Änderung der Konzentration von B berücksichtigt. Die Zeiten  $t^{N1}$  zeigen eine sehr gute Approximation an die Messwerte. Bei den Werten von  $t^{N2}$  führt dagegen die Vernachlässigung der zeitlichen Änderung der Population von B zu Abweichungen von 30-50%.

Anhand der gemessenen und berechneten Daten konnte deutlich die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Populationsänderungen der B- und M-Zustände in den photochemischen Raten für zeitdynamische Berechnungen aufgezeigt werden. Die statisch definierten photochemischen Raten (21) liefern dagegen nur für die stationären Zustände  $B_{ss}$  und  $M_{ss}$ , d.h. für  $t \rightarrow \infty$ , verwertbare Resultate.

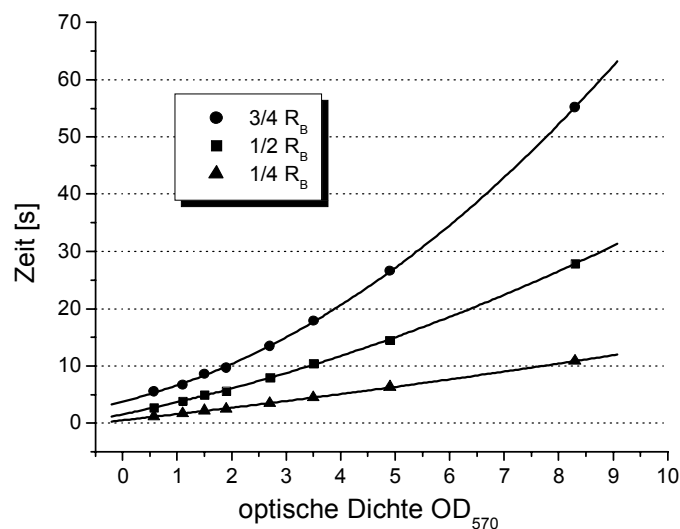
**Tab.10 Gemessene und berechnete Zeiten für feste Bleichgrade in Abh. der optischen Dichten**

OD <sub>570</sub>	t [s] $\frac{1}{4} R_B$	t [s] $\frac{1}{2} R_B$	$t^{N1}$ [s] $\frac{1}{2} R_B$	$t^{N2}$ [s] $\frac{1}{2} R_B$	t [s] $\frac{3}{4} R_B$	$R_B$ /%	$R_B^{N1}$ /%	$R_B^{N2}$ /%
0.54	1,1	2,6	2,9	4,1	5,6	96	98,2	98,2
1.1	1,6	3,5	3,9	5,8	6,8	95,5	98,18	98,2
1.5	2,0	4,5	4,7	7,1	8,6	95	98,17	98,2
1.9	2,3	5,2	5,5	8,6	9,8	95	98,16	98,2
2.7	3,2	7,3	7,4	11,4	13,6	94,5	98,14	98,2
3.4	4,2	9,6	9,1	13,7	18,0	94	98,13	98,2
4.9	5,9	13,5	13,0	19,0	23,8	93	98,0	98,2
8.3	10,1	23,8	22,4	30,7	56,0	93	97,9	98,2

#### 4.2.2.1 Einfluss der thermischen Relaxierung

Die thermische Relaxierung im ZZM führt während der photochemischen Bleichung zu einer Repopulation des B-Intermediates, wodurch zur Erlangung eines Bleichgrades  $x \cdot R_B$  nicht nur die Konzentration von B gemäß der optischen Dichte zugrunde liegt, sondern eine effektiv größere Anzahl von BR-Molekülen photochemisch den Übergang von B nach M durchlaufen. Die thermische Relaxierung wird vernachlässigbar, wenn die benötigte Zeit zur Erlangung eines Bleichgrades viel kürzer als die Lebensdauer des M-Intermediates ist.

Zur Darstellung der Einflussnahme der Relaxierung von M während des Bleichvorganges sind in Abbildung 12 die Bleichzeiten der in Tabelle 10 definierten Bleichgrade ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , und  $\frac{3}{4}$   $R_B$ ) in Abhängigkeit der optischen Dichte aufgetragen.



**Abb. 12 Photochemische Bleichzeiten** für verschiedene Bleichgrade in Abhängigkeit der optischen Dichte. (■):  $\frac{1}{2} R_B$ , (●):  $\frac{3}{4} R_B$  und (▲):  $\frac{1}{4} R_B$   $I_A = 1 \text{ mW/cm}^2$ .

Mit abnehmendem Bleichgrad und einer damit kürzeren Bleichzeit resultiert eine zunehmend lineare Korrelation der Bleichzeiten zur optischen Dichte. Die lineare Regression der Messdaten für  $\frac{1}{4} R_B$  lieferte einen Korrelationskoeffizienten  $R^2 = 0.998$ , d.h. die thermische Relaxierung war für diesen Bleichgrad nahezu vernachlässigbar.

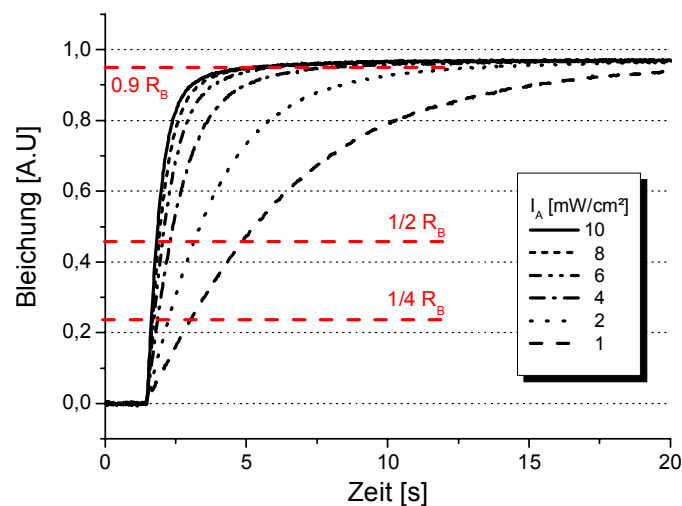
Zusammenfassend ergeben sich folgende Kriterien zum Einfluss der optischen Dichte auf die photochemische Bleichung der Filme:

- 1) der Einfluss der OD auf den maximalen Bleichgrad  $R_B$  ist nicht sehr signifikant, da für sämtliche Filme ( $OD = 0.5$  bis  $8.3$ ) eine maximale Bleichung von mehr als 93% erzielt wurde, d.h. nahezu der volle Dynamikumfang ist nutzbar.
- 2) die benötigte Lichtmenge zur Erlangung eines festen Bleichgrades steigt überproportional mit der OD, da die thermische Relaxierung des M-Zustandes im ZZM bei ansteigenden Bleichzeiten kompensiert werden muß.

- 3) unter Verwendung einer zeitdynamischen Anpassung der Reaktionsraten während der photochemisch induzierten Bleichung konnte die benötigte Zeit für einen festen Bleichgrad mit sehr guter Näherung in Abhängigkeit der optischen Dichte berechnet werden.

#### 4.2.3 Bleichkinetik in Abhängigkeit der Intensität

Da die verwendeten BR-Filme unabhängig von der OD eine maximale Bleichbarkeit von mehr als 93% aufwiesen, wurde nachfolgend die Bleichkinetik in Abhängigkeit der aktinischen Intensität  $I_A$  untersucht. Hierzu wurde die prozentuale Bleichung bei verschiedenen Intensitäten  $I_A=1..10 \text{ mW/cm}^2$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  betrachtet. Abbildung 13 zeigt die zugehörige Bleichkurvenschar.



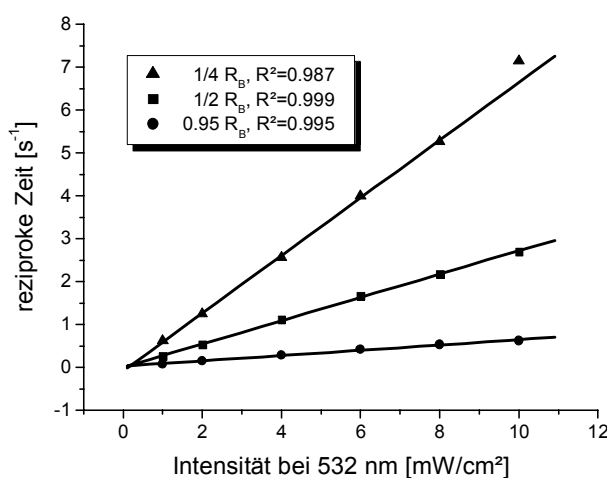
**Abb.13 Photoinduzierte Bleichung** in Abhängigkeit der aktinischen Intensität.  $OD_{570}=1.9$ , rel. Feuchte 75%. Die betrachteten Bleichgrade sind markiert.

Die Bleichzeit für einen festen Bleichgrad  $x \cdot R_B$  lässt sich in Abhängigkeit der Intensität  $I_A$  im dem ZZM mit (27) analog zu (26b) darstellen:

$$t_x := \frac{\ln[1 / (x \cdot R_B)]}{k_{13}} = \frac{\ln[1 / (x \cdot R_B)]}{\alpha_{532}^* \cdot I_A + \tau_m^{-1}} \quad (27)$$

Hiernach verhält sich die aktinische Bleichintensität  $I_A$  reziprok zur Bleichzeit  $t_x$  für einen festen Bleichgrad  $x \cdot R_B$ . Zur Überprüfung sind in Abb.14 für die markierten Bleichgrade (Abb.13) die reziproken Bleichzeiten in Abhängigkeit der Intensität  $I_A$  aufgetragen.

Für alle Bleichgrade ergab sich erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten  $R^2$  der Messdaten lagen im Bereich von 0.987 bis 0.999.

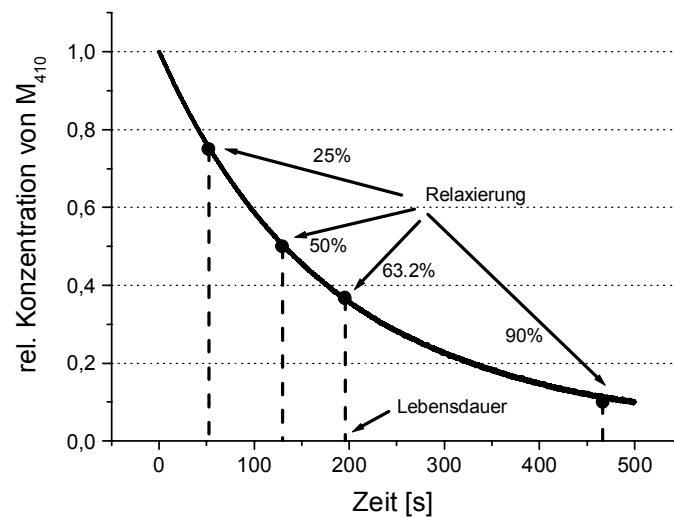


**Abb.14 Reziproke Bleichzeiten** für drei unterschiedliche Bleichgrade. (▲)  $\frac{1}{4} R_B$ , (■)  $\frac{1}{2} R_B$ , (●)  $0.9 R_B$

### 4.3 Thermische Relaxierung des M-Zustandes

In den vorigen Abschnitten dieses Kapitels wurde bereits der Begriff der Lebensdauer des M-Intermediates verwendet, welcher im ZZM der thermischen Reaktionsrate  $k_3$  zugeordnet ist. Zur Messung der thermischen Relaxierung wird im BR-Film unter Verwendung der 532 nm-Linie des Nd:YAG-Lasers eine maximale Bleichung ( $\sim R_B$ ) induziert. Im Anschluss wird mit einer zeitlichen Verzögerung von 50 ms die Relaxierung des M-Intermediates über die Repopulation des B-Intermediates betrachtet. Als Detektionslicht wird die 632.8 nm-Linie des HeNe-Lasers verwendet. In Abbildung 15 ist exemplarisch die thermische Relaxierung nach induzierter Bleichung dargestellt. Der verwendete BR-Film besaß eine optische Dichte von  $OD_{570}=1.9$ .



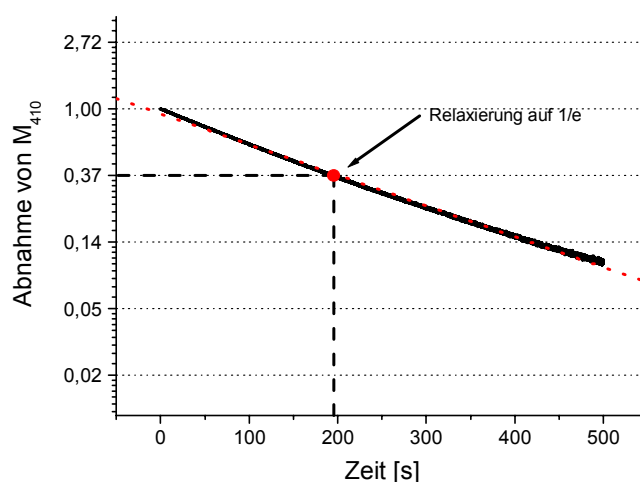


**Abb.15 Thermische Relaxierung des M410-Zustandes.**  
 Verschiedene Relaxierungsgrade (25%, 50%, 63.2%, und 90%) sind auf der Kurve markiert.

Die zeitliche Relaxierung des M-Intermediates ist für verschiedene Relaxierungsgrade  $R_L$  markiert. Die Zeit nach Relaxierung auf ein  $1/e$  ( $\approx 63.2\%$ ) der Ausgangskonzentration des M-Intermediates definiert die Lebensdauer  $\tau_M$  und beträgt 197 Sekunden. Gemäß des ZZMs wird die thermische Relaxierung des M-Zustandes durch ein exponentielles Abklingen der Anfangskonzentration  $M_{SS}$  beschrieben.

$$M(t) := M_{SS} \cdot \exp^{-k_3 t}, \quad \text{mit} \quad \tau_m := t(M_{SS} \cdot e^{-1}) = k_3^{-1} \quad (28)$$

In Abb.16 ist zur Verifikation im ZZM die gemessene thermische Relaxierung logarithmisch aufgetragen. Der lineare Verlaufes kennzeichnet die erwartete Reaktion erster Ordnung.



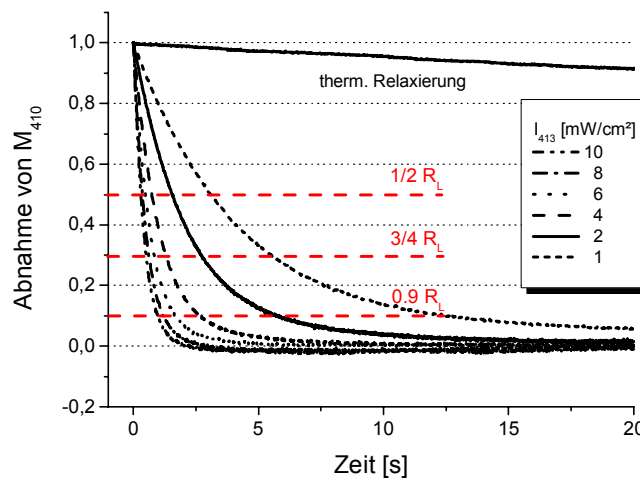
**Abb.16** Logarithmische Auftragung der thermischen Relaxierung des M-Intermediates. Der lineare Verlauf deutet auf eine im Rahmen des ZZM erwartete Reaktion 1. Ordnung hin.

#### 4.4 Der photochemische Löschvorgang ( $M_{410} \rightarrow B_{570}$ )

Analog zur zeitaufgelösten Untersuchung des Bleichvorgangs in Abhängigkeit der Bleichintensität wurden Messungen zur photochemischen Rückisomerisierung von M410 nach B570 (Löschvorgang) durchgeführt. Als Lichtquelle diente die 413 nm-Linie des Krypton-Lasers. Die photochemisch induzierte Relaxierung des M-Intermediates wurde in Abhängigkeit der Intensität  $I_A$  bei 413 nm betrachtet. Zur Messung wurde im BR-Film vorab der maximale Bleichgrad  $R_B$  eingestellt und anschließend die photochemische Relaxierung anhand der Repopulation von B570 durch die 632.8 nm-Linie des HeNe-Lasers gemessen.

##### 4.4.1 Intensitätsabhängigkeit der Löschkinetik

In Abbildung 17 sind Relaxationskurven für Intensitäten von 1 bis 10 mW/cm<sup>2</sup> bei 413 nm dargestellt. Zum Vergleich ist die thermische Relaxierung (rote Kurve) des verwendeten BR-Filmes OD=1.9 eingezeichnet.



**Abb.17 Photochemischer Löschvorgang** in Abhängigkeit der aktinischen Intensität bei 413nm. Zum Vergleich ist auch die thermische Relaxierung dargestellt (rote Linie).

Analog zur Untersuchung der Bleichzeiten für feste Bleichgrad  $x \cdot R_B$ , wurde die Abhängigkeit der Relaxierungsgrade  $R_L = 1 - (R_B / M_{SS})$  von der Intensität untersucht. Auch hier ergab sich in Übereinstimmung zum ZZM eine reziproke Abhängigkeit.

#### 4.5 Zusammenfassung

Es wurde ein vereinfachtes Zweizustandsmodell (ZZM) des Photozyklusses von BR eingeführt, welches nur aus den zwei zeitdominierenden Zuständen B und M besteht. Für die holografische Aufzeichnung mit BR-Filmen bestand die Notwendigkeit BR-Filme zu präparieren, die einen möglichst hohen nutzbaren Dynamikumfang aufweisen. Untersucht wurde daher der Einfluss sowohl der optischen Dichte als auch der relativen Feuchte auf die Bleichbarkeit und Bleichkinetik von BR-Filmen. Auf der Basis des ZZM wurde zusätzlich ein analytisches Modell erarbeitet, welches unter Verwendung angepaßter photochemischer Raten eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefern konnte. Bei bekannter optischer Dichte des Filmes konnte damit in Abhängigkeit der aktinischen Intensität die Zeit zur Erlangung eines festen Bleichgrades berechnet werden. Dies stellte eine wesentliche Voraussetzung für die Ermittlung des optimalen Arbeitspunktes der holografischen Aufzeichnung dar.

## 5 Holografische Reflexionsgitter in BR-Filmen

### 5.1 Einleitung

Die Beugungseffizienz ist bei holografischen Anwendungen neben dem Auflösungsvermögen und der Sensitivität des Aufzeichnungsmaterials eine zentrale Größe und wird durch das Intensitätsverhältnis vom Lesestrahl zum abgebeugten Signalstrahl definiert. In dem entwickelten Interferometrie-System wurden BR-Filme für die Hologrammaufzeichnung in einer Reflexionsgeometrie eingesetzt, d.h. die Objekt- und Referenzwellen beleuchten den Film geometrisch von verschiedenen Seiten. Diese Anordnung besitzt den Vorteil, daß der Prüfkörper außerhalb der Strahlfaltung des holografischen Aufbaus positioniert und dadurch das System kompakter gestaltet werden kann. Durch Wahl einer homodynischen Aufzeichnung, d.h. identischer Schreib- und Lesewellenlängen, tritt ferner keine störende Bragg-Limitierung auf. Wesentlich für die Beugungseffizienz eines holografischen Gitters ist der nutzbare absorptive und dispersive Dynamikumfang. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Beugungseffizienz wurden BR-Filme mit unterschiedlichen optischen Dichten präpariert. Basierend auf den Ergebnissen zur Bleichbarkeit und Bleichkinetik von BR-Filmen (Kap.4) wird in diesem Kapitel ein Zusammenhang zur holografischen Aufzeichnung erarbeitet und in Abhängigkeit der Intensitäten und Polarisierungen der Schreibstrahlen ein Arbeitspunkt definiert, welcher unter Berücksichtigung obiger Aufzeichnungsparameter die maximale Beugungseffizienz festlegt.

Hierzu gehörte insbesondere die Belichtungsanordnung ungleicher Schreibintensitäten, da dies eine typische Situation der holografischen Interferometrie repräsentiert. Die diffuse Lichtreflexion am Prüfobjekt führt in der Regel zu sehr geringen Aufzeichnungsintensitäten.

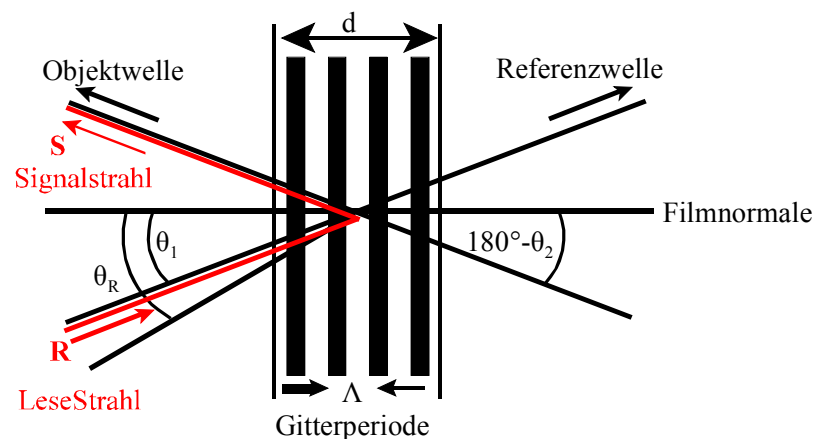
Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR) konnte die Eigenschaft von BR-Filmen genutzt werden, Polarisationshologramme zu schreiben und bei Rekonstruktion eine Polarisationsfilterung durchzuführen [63]. Aus diesem Grund wurde stets ein Vergleich der Beugungseffizienzen von Intensitäts- und Polarisationsgittern betrachtet.

Eine Simulation der zeitdynamischen Entstehung holografischer Reflexionsgitter in BR-Filmen konnte erfolgreich zur Verifikation der gemessenen Daten verwendet werden. Für die Simulation wurden sämtliche Belichtungsparameter, d.h. die optische Dichte des Filmes sowie die Polarisierungen und Intensitäten der Schreibstrahlen berücksichtigt.

## 5.2 Theoretische Grundlagen

Treffen zwei kohärente Wellenfelder (Referenz- und Objektwelle) auf ein photosensitives Material, so bildet sich beeinflusst durch die Absorption und den Brechungsindex im Medium ein periodisches Interferenzmuster (Intensitätsgitter). In diesem Gitter ist sowohl die Amplituden- als auch die Phasenverteilung der Wellenfelder durch Interferenz kodiert. Durchläuft anschließend eine der beiden Wellen (die Referenzwelle) dieses Gitter, wird das andere Wellenfeld (die Objektwelle) mit seiner ursprünglichen Amplitude, Richtung und Phase rekonstruiert.

Zur Rekonstruktion muß stets die Bragg'sche Beugebedingung erfüllt sein. Im einfachsten Fall wird daher die zur Aufzeichnung genutzte Referenzwelle für die Rekonstruktion genutzt, da hierbei die Bragg'sche Bedingung stets erfüllt ist. Dieses Verfahren wird als homodyne Aufzeichnung bezeichnet. Treffen Referenz- und Objektwelle geometrisch von der gleichen Seite auf den Film, so spricht man von einem Transmissionsgitter. Im anderen Fall von einem Reflexionsgitter. Die Namensgebung beschreibt den Verlauf des am Gitter gebeugten Strahles. Abbildung 18 stellt schematisch die Strahlverläufe für den Fall des Reflexionsgitters dar.



**Abb.18** Schematische Darstellung des Reflexionsgitters mit Gitterperiode  $\Lambda$  und Dicke  $d$ . Die Welle **R** kennzeichnet den Lesestrahel und **S** das abgebeugte Signal.

Die Einfallrichtungen der Objekt- und Referenzwelle werden durch die Öffnungswinkel  $\theta_1$  und  $180^\circ - \theta_2$  zur Filmnormalen beschrieben. Der Winkel  $\theta_R$  stellt den Bragg'schen Rekonstruktionswinkel dar, welcher für homodyne Geometrien identisch mit dem Winkel  $\theta_1$  ist. Das Abbeugen der Referenzwelle am holografischen Gitter ist durch die beiden roten Pfeile veranschaulicht. **R** beschreibt den Lesestrahel (Referenzstrahl) und **S** das abgebeugte Signal. Über

die Intensitäten von **R** und **S** ist die Beugungseffizienz des holografischen Gitters definiert:

$$\eta = \frac{|\vec{S}|}{|\vec{R}|} \quad (29)$$

Für die Darstellung des holografischen Gitters sei folgende elektrische Feldverteilung **E(r)** durch die Wellenfelder **E<sub>O</sub>** und **E<sub>R</sub>** gegeben:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_O + \vec{E}_R = \vec{A}_O \cdot \exp(i\vec{k}_O \cdot \vec{r}) + \vec{A}_R \cdot \exp(i\vec{k}_R \cdot \vec{r}) \quad (30)$$

Bei einer kohärenten Überlagerung dieser gelangt man zu der Intensitätsverteilung  $I(\vec{r}) = |\vec{E}(\vec{r})|^2$  mit der Kontrastfunktion **V**, welche die örtliche Modulation beschreibt:

$$\begin{aligned} I(\vec{r}) &= \frac{\epsilon_0 c n_0}{2} \cdot [A_O A_O^* + A_R A_R^* + A_O A_R^* \cdot \exp(i(\vec{k}_O - \vec{k}_R) \cdot \vec{r}) + CC^*] \\ &= (I_O + I_R) \cdot (1 + V \cdot \cos(\vec{K} \cdot \vec{r})); \quad V = \frac{2 \cdot \sqrt{I_O I_R}}{I_O + I_R} \end{aligned} \quad (31)$$

Diese Intensitätsverteilung führt in Abhängigkeit des photoaktiven Materials zu einer Modulation der Absorption  $\alpha$  und/oder des Brechungsindex  $n$ , welche i.A. durch einen Reihenansatz(32) beschrieben wird. Die resultierenden photochemisch induzierten Modulationen ergeben dann das holografische Gitter.

$$\begin{aligned} n &= n_0 + n_1 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\Lambda}\right) + n_2 \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot x}{\Lambda}\right) + \dots \\ \alpha &= \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\Lambda}\right) + \alpha_2 \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot x}{\Lambda}\right) + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

Unter Verwendung des orthogonal zu den Interferenzstreifen ausgerichteten Gittervektors **K**=**k<sub>0</sub>** - **k<sub>R</sub>**, läßt sich die Gitterperiode  $\Lambda$  mit der Schreibwellenlänge  $\lambda_w$  definieren.

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\vec{K}|} = \frac{\lambda_w^n}{2\sqrt{\sin(\frac{1}{2} \cdot (\theta_1^n - \theta_2^n))^2}} \quad (33)$$

Die Indizierung ‘n’ in (33) kennzeichnet die Berücksichtigung des Brechungsindex im Filmmedium. Zur Beschreibung der Abbeugung des Lesestrahls **R** am holografischen Gitter, wird gemäß der ‘coupled-wave-theory’ (CWT) von Kogelnik [64] die abgebeugte Welle **S** als sukzessive Fortsetzung der auftreffenden Welle **R** beschrieben.

Bei der CWT wird von einem homogenen und rein sinusoidalem Modulationsgitter ausgegangen. Somit werden gemäß (32) nur Terme erster Ordnung berücksichtigt. Die mittlere Absorption  $\alpha_0$  und der Brechungsindex  $n_0$  wird daher nur von einer sinusförmigen Modulation mit den Amplituden  $\alpha_1 = \Delta\alpha/2$  und  $n_1 = \Delta n/2$  überlagert. Gitterverzerrungen aufgrund von Nichtlinearitäten des Filmmaterials werden nicht berücksichtigt. Bei orthogonal zur Einfallsebene polarisiertem Licht, wird die Wechselwirkung der Wellen **R** und **S** mit dem Gitter durch die skalare Helmholtz-Wellengleichung (34) beschrieben.

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0 \quad (34)$$

$E$  repräsentiert das vollständige elektrische Feld und  $k$  die räumlich variierende i.A. komplexe Wellenzahl des Gitters. Die Absorption pro Wellenlänge und die Variation des Brechungsindex im Medium seien klein, d.h.  $n_0 k_0 \gg \alpha_0$ ,  $n_0 k_0 \gg \alpha_1$  und  $n_0 \gg n_1$ , so dass mit  $k_0 = 2\pi / \lambda$  die komplexe Wellenzahl  $k$  wie folgt notiert wird:

$$k^2 = B^2 - 2i\alpha_0 B + 4\kappa B \cdot \cos \vec{K} \cdot \vec{x} \quad (35)$$

$B$  beschreibt die Konstante der Wellenausbreitung und  $\kappa$  ist ein Maß für die Kopplung der beiden Wellenfelder **R** und **S**. Reine Phasengitter zeigen keine absorptive Kopplung, d.h.  $\alpha_1 = 0$  und reine Amplitudengitter keine dispersive Kopplung, d.h.  $n_1 = 0$ .

$$\kappa = \frac{1}{2}(k_0 n_1 - i\alpha_1) \quad \text{und} \quad B = k_0 n_0 \quad (36)$$

Die Ausbreitung der beiden komplexen Wellenamplituden  $S$  und  $R$  variiert nun beim Durchlaufen des Gitters zum einen durch Energietransfer von **R** nach **S** und durch absorptive Anteile beider Wellenfelder im Medium.

Seien  $\mathbf{k}_R$  und  $\mathbf{k}_O$  die Ausbreitungsvektoren der Wellen **R** und **S**, so kann das elektrische Feld  $E$  durch folgenden Ansatz dargestellt werden.

$$\vec{E} = \vec{R}(z) \cdot \exp(-i\vec{k}_R \cdot \vec{r}) + \vec{S}(z) \cdot \exp(-i\vec{k}_O \cdot \vec{r}) \quad (37)$$

Die Änderung der Amplituden  $R$  und  $S$  wird dabei in  $z$ -Richtung (Filmnormale) betrachtet. Kombiniert man die Gleichungen (34) und (35) und setzt in (37) ein, gelangt man zu folgendem Differentialgleichungssystem.

$$\begin{aligned} R' \cos \theta_R + \alpha R &= i \kappa S \\ S' \cos \theta_R + \alpha S &= i \kappa R \end{aligned} \quad (38)$$

Die zweiten Ableitungen  $R''$  und  $S''$  sind unter der Annahme einer im Vergleich zur Ausbreitung langsamen Wechselwirkung des Mediums mit der Welle vernachlässigt und der Gittervektor ist parallel zur Filmmormalen (z-Richtung). Mit den für Reflexionshologramme notwendigen Randbedingungen  $R(0) = 1$  und  $S(d) = 0$  können die analytischen Lösungen der Beugungseffizienz für rein absorptive ( $\eta_{\text{Ampl.}}$ ) und dispersive Gitter ( $\eta_{\text{Phase}}$ ) dargestellt werden. Die maximalen Beugungseffizienzen, die sich mit (39) berechnen lassen lauten für das reine Amplitudenhologramm 7.2% und für das reine Phasenhologramm 100%.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Phase}} &= \tanh^2(\pi n_1 d / \lambda \cos \theta_R) \\ \eta_{\text{Ampl.}} &= \left[ \frac{2\alpha_0}{\alpha_1} + D \cdot \coth\left(D \cdot \frac{\alpha_1 d}{2 \cos(\theta_R)}\right) \right]^{-2} \\ D &= \left[ \left( \frac{2\alpha_0}{\alpha_1} \right)^2 - 1 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (39)$$

Modulationsparameter  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  und  $n_1$  sind mit den Absorptions- und Brechungsindexänderungen  $\Delta a$  und  $\Delta n$  von BR-Filmen folgendermaßen linear verknüpft:

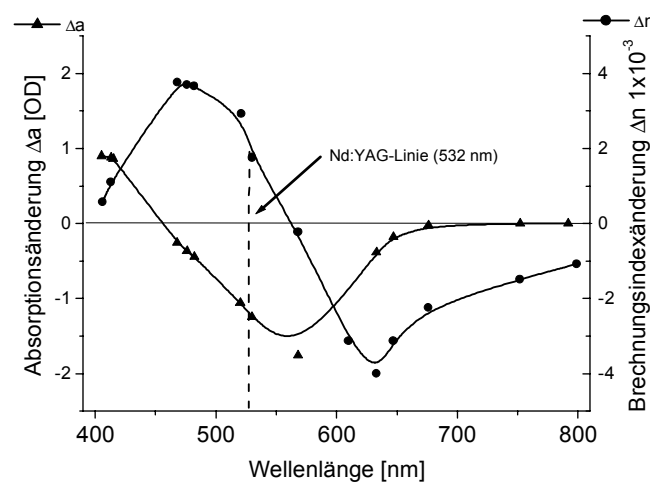
$$\begin{aligned} \alpha_1(\lambda_R, I_A) &= \frac{1}{2} \cdot \Delta a(\lambda_R, I_A) \cdot \frac{2.303}{2} \\ \alpha_0(\lambda_R, I_A) &= (a(\lambda_R, 0) - \frac{1}{2} \cdot \Delta a(\lambda_R, I_A)) \cdot \frac{2.303}{2} \\ n_1(\lambda_R, I_A) &= \frac{1}{2} \cdot \Delta n(\lambda_R, I_A) \end{aligned} \quad (40)$$

Bei Kenntnis der absorptiv und dispersiv induzierten Änderungen  $\Delta a$  und  $\Delta n$  in BR-Filmen stellt (40) eine Möglichkeit zur Berechnung der Beugungseffizienz dar, wenn die Gittermodulationen homogener und sinusoidaler Natur sind.



### 5.2.1 Reflexionsgitter in BR-Filmen

Bei Bakteriorhodopsin-Filmen stellt das photoinduzierte holografische Gitter in Abhängigkeit der Wellenlänge einen gemischt absorptiv-dispersiven Typ dar. Die spektrale Abhängigkeit der Absorptionsänderung  $\Delta a(\lambda)$  und der Brechungsindexänderung  $\Delta n(\lambda)$  ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Verknüpfung der frequenzabhängigen Absorption  $a(\omega)$  mit der Dispersion  $n(\omega)$  über die Kramer-Kronig Relationen zeigt bei BR-Filmen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messdaten [65].



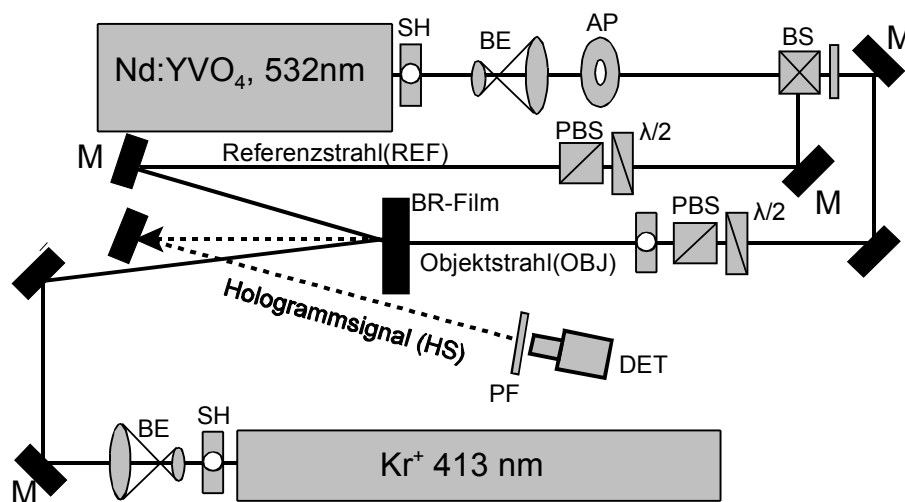
**Abb.19** Spektrale Abhängigkeit der Absorptions- und Dispersionsänderung eines BR-D96N-Filmes mit  $OD_{570}=2$ .

Die gestrichelte Linie in Abb.19 markiert die 532 nm-Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers, welche für die photoinduzierte Bleichung verwendet wurde. Bei Verwendung einer homodynenaufzeichnungsgeometrie werden daher beim Lesevorgang die Beiträge zur Beugungseffizienz sowohl absorptiver als auch dispersiver Natur sein[66].

### 5.3 Beugungseffizienzen

Für die Untersuchung von Beugungseffizienzen holografischer Reflexionsgitter in BR-Filmen ist der in Abb.20 skizzierte optische Aufbau verwendet worden. Als Lichtquelle für die Hologrammaufzeichnung wurde ein Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser der Firma Coherent verwendet. Die maximale Ausgangsleistung betrug 2W bei 532 nm.

Der Laserstrahl wurde mittels einer Strahlaufweitung (BE) parallel aufgeweitet, wozu ein Mikroskopobjektiv (25x) mit nachfolgender Lochblende ( $d=25 \mu\text{m}$ ) zur Raumfilterung und eine

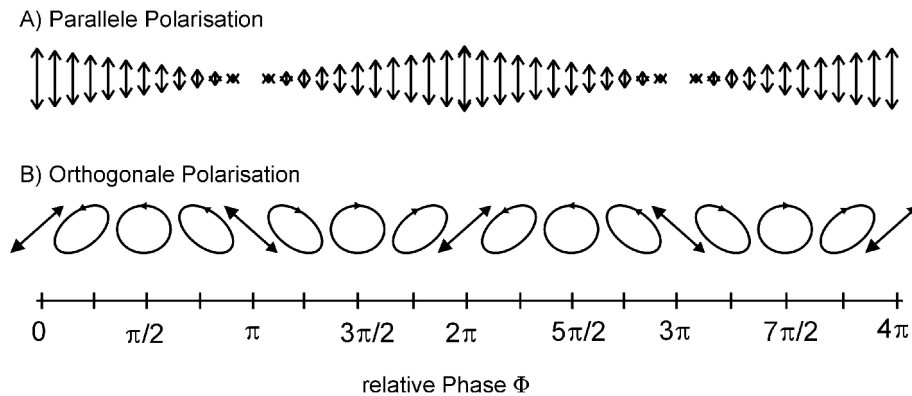


**Abb.20** Skizzierter holografischer Aufbau zur Messung von Beugungseffizienzen in Abhängigkeit der Intensitäten- Polarisations der am Aufzeichnungsprozess beteiligten Schreibstrahlen.

Sammellinse mit einer Brennweite von  $f=300$  mm verwendet wurde. Durch die nachfolgende Irisblende mit einem Durchmesser von  $d=1$  cm wurde 90% der Laserleistung ausgekoppelt, wodurch ein nahezu homogenes Intensitätsprofil erreicht wurde. Ohne diese Vorgehensweise führt die  $TEM_{00}$ -Mode des Lasers zu einer Gauß'schen Intensitätsverteilung quer zur Strahlrichtung. Das induzierte holografische Gitter im BR-Film besäße aufgrund der intensitätsabhängigen Absorption dann ebenfalls ein Gauß'sches Profil. Die Aufteilung in Referenz- und Objektstrahl erfolgte mit Hilfe eines 50:50 Strahlteilers (BS). Die Kombination aus  $\lambda/2$ -Platte und polarisierendem Strahlteiler (PBS) wurde zur Intensitätseinstellung verwendet. Der BR-Film in der Mitte zeichnete die Reflexionshologramme durch Überlagerung der beiden ebenen Wellenfelder REF und OBJ auf. Für den Leseprozess wurde ausschließlich der Referenzstrahl REF verwendet und das abgebeugte Hologrammsignal (HS) hinter dem Linearpolfilter (PF) mit einer kalibrierten Photodiode detektiert. Die 413 nm-Linie des Krypton-Lasers wurde zwischen den Schreibvorgängen für den photochemischen Löschvorgang genutzt.

### 5.3.1 Intensitäts- und Polarisationsgitter

Für die Anwendung der holografischen Interferometrie stellt das Signal-Rauschverhältnis(SNR) beim Hologrammsignals einen ebenso wichtigen Parameter wie die Beugungseffizienz dar. Das SNR wird aus dem Verhältnis der Intensität des Hologrammsignals zum Anteil des Streulichtes am BR-Film definiert. Aufgrund der Möglichkeit Polarisationshologramme aufzuzeichnen, konnte eine Streulichtunterdrückung durch Polarisationsfilterung [67]erfolgen. Es bestand daher die Notwendigkeit, stets einen Vergleich der Beugungseffizienzen von Intensitäts- und Polarisationsgittern zu betrachten. Bei der konventionellen holografischen Aufzeichnung, d.h. mit paralleler Polarisation( $\updownarrow$ ) der Schreibstrahlen, führt die sinusförmige Intensitätsmodulation des Interferenzgitters durch Photochemie zu einer Modulation der Absorption und des Brechungsindex. Bei orthogonaler Polarisation( $\upleftrightarrow$ ) der Schreibstrahlen kommt es nicht zu einer Modulation der Intensität, sondern zu einer sinusförmigen Modulation des Polarisationszustandes in Abhängigkeit der Phasendifferenz der Schreibstrahlen. Die resultierende Intensität in einem Polarisationshologramm bleibt konstant(Abb.21).



**Abb.21** Vergleich des Intensitäts-(A) und des Polarisationsgitters(B) in Abhängigkeit der Phasendifferenzen  $\Phi$  bei linear polarisierten Wellen.

In (A) wird die Intensitätsmodulation über die variierende Pfeillänge und in (B) die Polarisationsmodulation über die Variation der Phasendifferenz symbolisiert. Bei ganzzahligem Vielfachen von  $\pi$  ( $0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ ) resultiert in (B) eine lineare Polarisation, bei halbzahligem Vielfachen  $\pi/2, 3\pi/2, \dots$  eine zirkuläre Polarisation und dazwischen elliptische Polarisation. Der sinusförmigen Modulation des Intensitätsgitters entspricht daher die sinusförmige Modulation zwischen linearer und zirkularer Polarisation beim Polarisationsgitter.

Voraussetzung für die Aufzeichnung von Polarisationshologrammen ist die bei BR-Filmen gegebene, nahezu isotrope Verteilung der Chromophore mit richtungsabhängigem Dipolmoment.

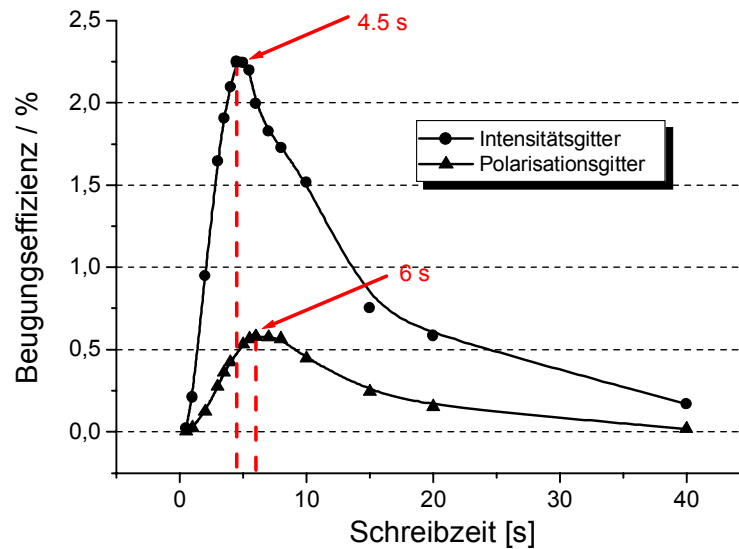
$$P \sim (\mu E)^2 \cdot [\cos^2 \theta + \kappa \cdot \sin^2 \theta] \quad (41)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P$  das Chromophor(Retinal) anzuregen ist dabei proportional zu  $\cos^2 \theta$ , wobei  $\theta$  den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes und der Chromophorenachse darstellt. Das Verhältnis der Übergangsdipolmomente der parallel und orthogonal zur Polarisation orientierten Chromophore von BR wird durch  $\kappa=0.04$  beschrieben [68]. Für die Gesamtwahrscheinlichkeit  $P$  einen Chromophor anzuregen gilt damit (41).  $\mu$  beschreibt die Richtung des Übergangsdipolmomentes und  $E$  das elektrische Feld des Lichtes.

### 5.3.2 Hologrammschreibzeiten

Die Abhängigkeit der Hologrammschreibzeiten zur Erlangung der maximalen Beugungseffizienz wurde für beide Gittertypen, d.h. für das Intensitäts- und Polarisationsgitter untersucht. Bei der genutzten homodynem Aufzeichnungsgeometrie konnte das Hologrammsignal nicht zeitgleich zum Schreibvorgang detektiert werden, da der transmittierende Objektstrahl und das Hologrammsignal(HS) gemäß Abb.20 in Richtung und Polarisation übereinstimmen. Es bestand daher die Notwendigkeit den Schreibvorgang nach der Zeit  $t$  zu unterbrechen und die Beugungseffizienz in Abhängigkeit der Schreibzeit zu betrachten. Die maximale Beugungseffizienz eines BR-Filmes wurde daher über eine sukzessive Variation der Hologrammschreibzeit ermittelt. Die Detektion des Hologrammsignal erfolgte durch Einschalten des Referenzstrahles(REF) 50 ms nach Abbruch des Schreibvorganges. Bei der gewählten Zeitspanne konnte von einer relevanten thermischen Relaxierung des Gitters abgesehen werden, da die Lebensdauer des holografischen Gitters bei den verwendeten Filmen größer als 200 Sekunden war. Da zum Auslesen die gleiche Wellenlänge wie für den Schreibvorgang genutzt wurde, klingt das Hologrammsignal bei Detektion zeitlich ab. Dies ist auf die photoinduzierte Minderung des Gitterkontrastes durch den Referenzstrahl zurückzuführen. Als maximale Beugungseffizienz bezogen auf die Schreibzeit wird daher der Maximalwert(=Anfangswert) des relaxierenden Signals betrachtet. Die Intensität der Schreibstrahlen  $I_{REF}$  und  $I_{OBJ}$  betrug  $1 \text{ mW/cm}^2$ . In Abb.22 sind die gemessenen Werte der Beugungseffizienzen in Abhängigkeit der

Schreibzeiten aufgetragen. Die Messung ist für das Intensitäts(●)- und das Polarisationsgitter(▲) durchgeführt worden.



**Abb.22 Gemessene Beugungseffizienzen** in Abhängigkeit der Schreibzeit sowohl für das Intensitäts- als auch das Orientierungsgitter. Der verwendete BR-Film besaß eine  $OD_{570}=1.5$  und eine rel. Feuchte von 75%. Als Zeitauflösung wurde  $\Delta t=0.5s$  gewählt.

Beide Kurven zeigen ein deutliches Maximum mit asymmetrischen Signalverlauf, welcher auf die Nichtlinearität des Materials zurückzuführen ist. Die maximale Beugungseffizienz des Polarisationsgitters(0.6%) war im Maximum um den Faktor 3.2 geringer und die Schreibzeit um 1.5 s länger als beim Intensitätsgitter. Inwieweit sich dieser Sachverhalt auf BR-Filme mit anderen optischen Dichten übertragen läßt wurde nachfolgend untersucht.

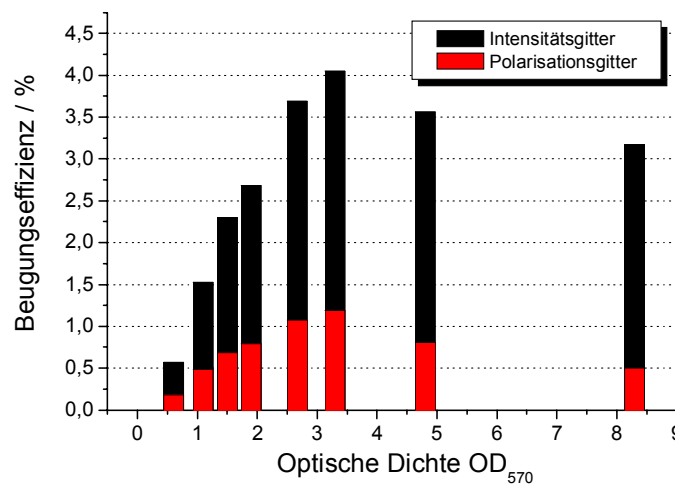
### 5.3.3 Einfluss der optischen Dichte

Je höher die optische Dichte gemäß der Konzentration von BR im Filmmedium eingestellt wird, desto höher sind auch die photoinduzierbaren absorptiven wie dispersiven Änderungen  $\Delta a$  und  $\Delta n$ . In Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass die maximale Bleichbarkeit nahezu unabhängig von der optischen Dichte des BR-Films ist und nur die benötigte Lichtmenge zur Erlangung eines festen Bleichgrades zunimmt.

Da die Modulationsparameter  $\alpha_1$  und  $n_1$  (40) mit den photoinduzierbaren Absorptions- und Brechungsindexänderungen im Film linear verknüpft sind und der Dynamikumfang unabhängig

von der optischen Dichte genutzt werden kann, muß mit zunehmender optischer Dichte des BR-Filmes gemäß theoretischer Betrachtungen die Beugungseffizienz ansteigen[69].

Auf der Basis der zuvor beschriebenen Methode zur Ermittlung der maximalen Beugungseffizienz wurden BR-Filme mit optischen Dichten von 0.5 bis 8.3 präpariert und untersucht. Die relative Feuchte wurde bei diesen Filmen auf 75% eingestellt (Kap.4). Sämtliche Messreihen sind wieder für beide Gittertypen, d.h. für das Intensitäts- und das Polarisationsgitter durchgeführt worden. In Abb.23 sind die maximal gemessenen Beugungseffizienzen für beide Gittertypen aufgetragen.



**Abb.23 Maximale ermittelte Beugungseffizienzen** in Abhängigkeit der optischen Dichte des BR-Filmes für das Intensitäts- (schwarz) und Orientierungsgitter(rot). Beide Kurven zeigen einen Verlauf mit Extremwert. Rel. Feuchte der BR-Filme: 75%.

Sowohl für das Intensitätsgitter(schwarz) als auch das Polarisationsgitter(rot), ist zunächst der erwartete Anstieg der Beugungseffizienz zu erkennen. Für optische Dichten größer  $OD=4$  sinken die maximal erreichten Beugungseffizienzen jedoch wieder. Dieser Sachverhalt wird im Zusammenhang mit der Simulation zur Gitterentstehung erklärt werden.

Unter den präparierten BR-Filmen wurde bei der optischen Dichte  $OD=3.3$  für beide Gittertypen eine maximale Beugungseffizienzen gemessen. In Tabelle 11 sind die zugehörigen Beugungseffizienzen und die benötigten Schreibzeiten für beide Gittertypen sowie das Verhältnis der Beugungseffizienzen und der Schreibzeiten eingetragen. Für das Verhältnis der Schreibzeiten  $t_{\text{Int-Gitter}} : t_{\text{Pol-Gitter}}$  ergab sich ein gut korrelierter Mittelwert von 0.78.

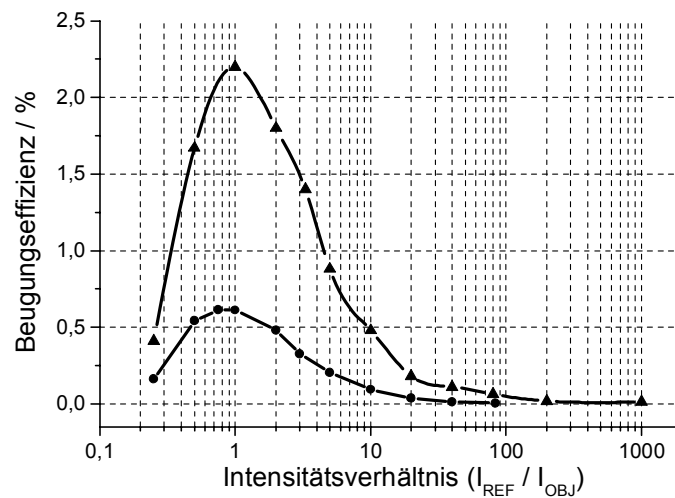
**Tab.11 Messdaten zur Ermittlung der maximalen Beugungseffizienzen**

OD <sub>570</sub>	0,5	1,1	1,5	1,9	2,7	3,3	4,8	8,3
t <sub>Schreib</sub> (Int-Gitter)	2,5	3,5	4,5	5,2	7,5	9	13,8	24
t <sub>Schreib</sub> (Pol-Gitter)	3,2	4,5	6	6,8	9,5	11,5	18	29
t <sub>Int-Gitter</sub> : t <sub>Pol-Gitter</sub>	0,78	0,78	0,75	0,77	0,79	0,78	0,77	0,82
η (Int.-Gitter)/ %	0,57	1,53	2,3	2,68	3,69	4,05	3,56	3,17
η (Pol.-Gitter)/ %	0,18	0,48	0,69	0,79	1,07	1,14	0,81	0,5
η(Int) / η(Pol)	3,17	3,17	3,20	3,37	3,43	3,61	4,39	6,34

### 5.3.4 Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen

Bei dem zuvor betrachteten Einfluss der optischen Dichte auf die Beugungseffizienz ist stets der maximal mögliche Gitterkontrast durch Wahl identischer Schreibintensitäten der Referenz-( $I_{\text{REF}}$ ) und Objektstrahlen( $I_{\text{OBJ}}$ ) betrachtet worden. Bei der holografischen Interferometrie ist der Fall identischer Schreibintensitäten jedoch sehr unwahrscheinlich, da die Objektstrahlintensität sich aus der diffusen Reflexion am Prüfkörper ergibt und diese in der Größenordnung von 1% oder weniger liegt. Daher wurde der Einfluss ungleicher Schreibintensitäten auf die Beugungseffizienz betrachtet. Die Intensität des Referenzstrahles wurde konstant auf 1 mW/cm<sup>2</sup> eingestellt und die Hologrammschreibzeit konstant gehalten. D.h. bei dem verwendeten BR-Film mit einer optischen Dichte von OD<sub>570</sub>=1.5 wurde für den Fall des Intensitätsgitters die Schreibzeit auf 4.5s und für das Polarisationsgitter auf 6s eingestellt. Diese Werte lieferten in §5.3.2 maximale Beugungseffizienzen.

In Abbildung 24 ist für beide Gittertypen die Beugungseffizienz in Abhängigkeit des Verhältnisses der Schreibstrahlintensitäten  $I_{\text{REF}}:I_{\text{OBJ}}$  dargestellt.



**Abb.24** Beugungseffizienz in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Schreibstrahlen für das Intensitätsgitter(▲) und Polarisationsgitter(●).  $I_{REF} = 1\text{mW/cm}^2$ , BR-Film mit  $OD_{570}=1.5$ , Schreibzeiten 4.5s(↕) und 6s(↔↔).

Das Verhältnis wurde im Bereich von 0.25:1 bis 1000:1 variiert. Beim Polarisationsgitter konnte jedoch nur bis zu einem Verhältnis von 80:1 gemessen werden, da für größere Verhältnisse das zu detektierende Signal zu schwach wurde. Beide Kurven zeigen erwartungsgemäß ein Maximum der Beugungseffizienz bei gleichen Schreibintensitäten. Darüber hinaus ist ein asymmetrischer Verlauf zu erkennen, welcher die Nichtlinearität des Filmmaterials charakterisiert. Tabelle 12 enthält die gemessenen Beugungseffizienzen für beide Gittertypen. Zusätzlich sind die relativen Beugungseffizienzen eingetragen.

**Tab.12** Beugungseffizienzen in Abhängigkeit der Schreibintensitäten  $I_{REF}$  und  $I_{OBJ}$  für beide Gitter  
 $I_{REF} = 1\text{mW/cm}^2$ , Angaben für  $I_{OBJ}$  sind in  $\mu\text{W/cm}^2$  gegeben.

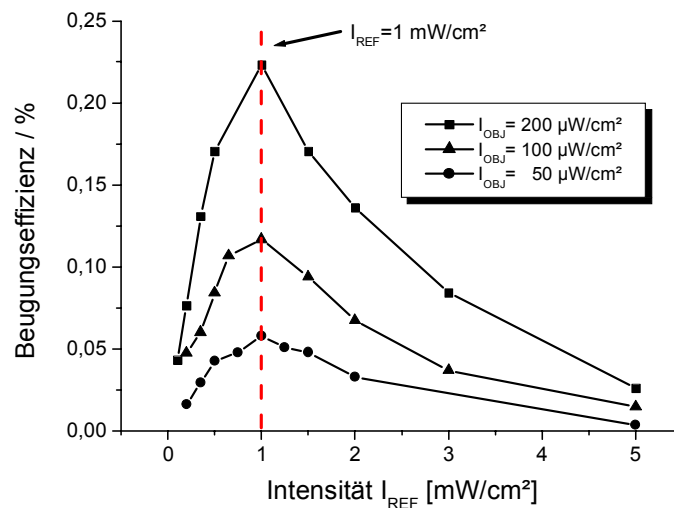
REF/OBJ	1:4	1:2	1:1	2:1	3:1	5:1	10:1	20:1	40:1	80:1	200:1	1000:1
$I_{OBJ}$	4E3	2E3	1E3	500	330	200	100	50	25	12.5	5	1
$\eta_{Int} / \%$	0,41	1,67	2,24	1,8	1,4	0,88	0,48	0,18	0,11	0,063	0,018	0,011
rel. $\eta_{Int}$	0,18	0,75	<1>	0,80	0,63	0,39	0,22	0,08	0,05	0,028	0,008	0,005
$\eta_{Pol} / \%$	0,16	0,54	0,61	0,48	0,32	0,20	0,09	0,04	0,01	0,004	-	-
rel. $\eta_{Pol}$	0,26	0,89	<1>	0,78	0,53	0,33	0,15	0,06	0,02	0,006	-	-
$\eta_{Int} : \eta_{Pol}$	1,57	3,09	3,67	3,75	4,37	4,4	5,3	4,5	11	15,7	-	-



Bei zunehmenden Intensitätsverhältnissen zeigen diese beim Polarisationsgitter eine deutlich schnellere Abnahme als beim Intensitätsgitter. Die Ursache hierfür ist eine nicht-symmetrisch induzierte Anisotropie im Film, welche im nachfolgenden Kapitel 6 anhand der Gittersimulationen erläutert wird.

### 5.3.5 Einfluss der Referenzstrahlintensität

Der holografische Aufzeichnungsprozess wurde bisher unter verschiedenen Belichtungssituation, d.h. mit unterschiedlichen Intensitäten und Polarisationen der Schreibstrahlen betrachtet. Zur Ermittlung des Einflusses der Referenzstrahlintensität  $I_{\text{REF}}$  bei festen Objektstrahlintensitäten  $I_{\text{OBJ}}=50, 100$  und  $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  wurde nachfolgend die Hologrammschreibzeit konstant gehalten. Für den verwendeten Film ( $\text{OD}=1.5$ ) betrug die optimale Schreibzeit bei gleichen Intensitäten ( $I_{\text{OBJ}}=I_{\text{REF}}=1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) für ein Polarisationsgitter  $t=6\text{s}$ . Der Einfluss der Referenzstrahlintensität auf die Beugungseffizienz bei fester Schreibzeit ist in Abbildung 25 dargestellt.



**Abb.25** Einfluss der Referenzstrahlintensität auf die Beugungseffizienz Objektstrahlintensität  $I_{\text{OBJ}}=50, 100$  und  $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .  $\text{OD}_{570}=1.5$ .

Unabhängig von den Objektstrahlintensitäten stellte sich das Maximum der Beugungseffizienz bei einer Referenzstrahlintensität von  $I_{\text{REF}}=1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  ein, d.h. bezogen auf die Schreibzeit  $t=6\text{s}$  definierte diese die höchste Beugungseffizienz. Die größere der beiden Aufzeichnungs-

intensitäten legt somit die optimale Schreibzeit festlegt.

#### 5.4 Arbeitspunkt holografischer Reflexionsgitter

Bei vorgegebenen Aufzeichnungsintensitäten  $I_{OBJ}$  und  $I_{REF}$  ist es möglich den besten Arbeitspunkt, d.h. die Schreibzeit zur Optimierung der Beugungseffizienz, in Abhängigkeit des Gittertyps und der optischen Dichte des BR-Filmes zu ermitteln.

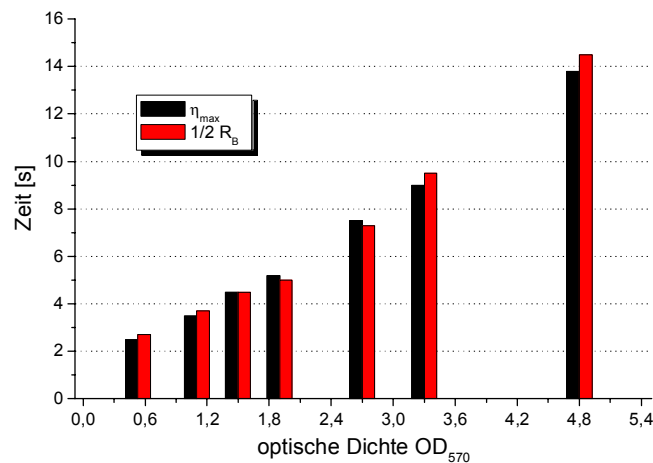
Unter Verwendung der bleichkinetischen Betrachtung des Dynamikumfangs (Kap. 4) und der Beugungseffizienzmessungen wird der Arbeitspunkt  $A_t$  der holografischen Aufzeichnung mit (42) definiert.

$$A_{t, \eta_{\max}} := \begin{cases} t_B(\frac{1}{2} \cdot R_B(OD, I_A)) \cdot k & \Downarrow \Downarrow, k = 1 \\ t_B(\frac{1}{2} \cdot R_B(OD, I_A)) \cdot k & \Downarrow \leftrightarrow, k = 1.3 \end{cases} \quad \text{mit} \quad I_A = \max\{I_{REF}, I_{OBJ}\} \quad (42)$$

Der Arbeitspunkt  $A_t$  definiert die Hologrammschreibzeit für eine maximale Beugungseffizienz bei gegebenen Intensitäten. Diese wiederum entspricht die Zeit  $t_B$ , welche für den Bleichgrad  $\frac{1}{2}R_B$  in Abhängigkeit der optischen Dichte und der aktinischen Intensität  $I_A$  benötigt wird.  $I_A$  entspricht der jeweils größeren Intensität von  $I_{REF}$  und  $I_{OBJ}$ .

In Abb.26 sind zum Vergleich die Hologrammschreibzeiten für den Fall des Intensitätsgitters und die Bleichzeiten  $t_B$  für  $\frac{1}{2}R_B$  in Abhängigkeit der optischen Dichte für die aktinische Intensität  $I_A=1 \text{ mW/cm}^2$  aufgetragen.

Die lineare Regression der Wertepaare ergab eine Korrelation von  $R^2=0.9998$ . Unter Berücksichtigung der Übereinstimmung von berechneten und experimentell ermittelten Bleichzeiten für einen festen Bleichgrad  $x \cdot R_B$  (Kap.4), besteht daher die Möglichkeit den Arbeitspunkt  $A_t$  einzig aus der Kenntnis der optischen Dichte und der aktinischen Intensität  $I_A$  in guter Näherung zu berechnen.

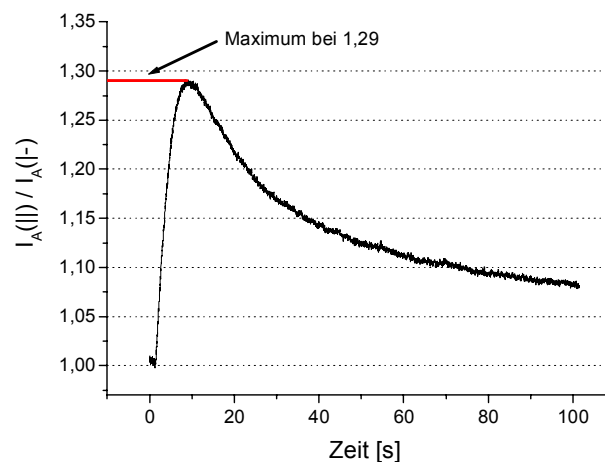


**Abb.26** Vergleich der Hologrammschreibzeiten (schwarz) mit den Bleichzeiten für  $1/2 R_B$  (rot).

Der zur Korrektur der längeren Schreibzeit beim Polarisationshologramm eingeführte Faktor  $k$  wird zur Verifikation anhand des nachfolgenden Experimentes bestimmt.

Die Bleichzeit  $t_B$  zur Erlangung eines festen Bleichgrades  $x \cdot R_B$  ist stets mit kolinearen Polarisierungen für das aktinische und das Detektionslicht durchgeführt worden (Kap.4), woraus die gute Korrelation zu den Arbeitspunkten für Intensitätsgitter resultierte.

Die etwas längere Schreibzeit bei Polarisationsgittern ist darauf zurückzuführen, dass die orthogonal zur eingestrahlten Polarisation resultierende Bleichung aufgrund der deutlich geringeren Chromophoranregung verlangsamt ist (§5.3.1). Aus diesem Grund wurde zum Vergleich die photoinduzierte Bleichung (Kap.4) sowohl für die parallele als auch orthogonale Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes gemessen. Aus dem Maximum des Verhältnisses der transmittierten Intensitäten  $I(\uparrow\uparrow)$  und  $I(\uparrow\leftrightarrow)$  kann dann der Korrekturfaktor  $k$  experimentell bestimmt werden. Abbildung 27 zeigt das Verhältnis der transmittierten Intensitäten  $I(\uparrow\uparrow):I(\uparrow\leftrightarrow)$  in Abhängigkeit der Zeit. Der Maximalwert von  $k=1.29$  repräsentiert den gesuchten Korrekturfaktor, welcher in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus Tabelle 11 empirisch ermittelten Wert  $k=1.3$  ist.



**Abb.27 Ermittlung des Korrekturfaktors  $k$  aus dem Verhältnis der transmittierten Intensitäten  $I(\uparrow\uparrow):I(\updownarrow\leftrightarrow)$  bei Bleichung mit linear polarisiertem Licht (Kap.4).**

### 5.5 Simulation der Gitterentstehung

Nachfolgend wird ein Weg zur Simulation holografischer Gitter in BR-Filmen für die Reflexionsanordnung betrachtet. Die Motivation ergab sich aus den Messungen der Beugungseffizienz in Abhängigkeit der optischen Dichte, wo ein Maximum bei  $OD=3.3$  ermittelt wurde und die Werte für höhere ODs wieder abfielen.

Zunächst werden anhand der Eigenschaften von BR-Filmen Überlegungen formuliert, welche bei der Lichtausbreitung im Medium berücksichtigt werden müssen. Diese werden dann übertragen auf die Situation von zwei gegenläufig den Film durchquerenden Wellen, welche das Entstehen eines photochemisch induzierten Gitter bewirken. Nach Darstellung der zeitlichen Entwicklung eines holografischen Gitters, werden die Abhängigkeiten der optischen Dichte, der ungleichen Schreibintensitäten und der Polarisation der Schreibstrahlen berücksichtigt.

BR-Filme stellen ein gemischt absorptives, dispersives Aufzeichnungsmaterial dar. Aus diesem Grund erfahren die beteiligten Schreibstrahlen im Vergleich zu rein dispersiven Aufzeichnungsmaterialien eine absorptive Abschwächung im Medium. Aufgrund der absorptiven Komponente erfährt das die Filmschicht  $dz$  durchdringende Licht der Intensität  $I_0$  eine Abschwächung der Form  $dI = -\alpha \cdot dz = \varepsilon \cdot C \cdot dz$  (differentielle Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes). Durch die intensitätsabhängige Absorptionsänderung  $\alpha = \alpha(I, \lambda)$  und der damit lokal variierenden Bleichung stellt  $\alpha$  bei BR-Filmen keine Stoffkonstante dar. Für die Beschreibung der

Lichtausbreitung ist es daher zweckmäßig den Film der Dicke  $d$  in infinitesimal dünne Schichten aufzuteilen, in welchen die Absorption als konstant betrachtet wird [70]. Für die transmittierte Intensität  $I$  in  $z$ -Richtung gilt allgemein:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha(I) \cdot z) = I_0 \cdot \exp(-2.303 \cdot OD(I))$$

$$OD(I) = d \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot C_i(I) \quad (43)$$

Bei Übergang zum Schichtenmodell besteht die Möglichkeit (43) numerisch zu berechnen, wobei rekursiv die Intensität  $I$  der  $n$ -ten Schicht der Dicke  $\Delta z$  mit  $I_n = I_{n-1} \cdot \exp[-2.303 \cdot \alpha(I) \cdot \Delta z]$  ermittelt wird. Auf der Basis des Zwei-Zustandsmodells (ZZM) läßt sich die intensitätsabhängige Absorption  $\alpha(I)$  auf die Populationsänderung der beiden Intermediate B570 und M410 zurückführen und die Intensität in der  $n$ -ten Schicht im stationären Gleichgewicht mit (44) darstellen.

$$I_n = I_{n-1} \cdot \exp[-2.303 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta z \cdot B_{SS}(I_{n-1})] \quad (44)$$

Für eine zeitdynamische Betrachtung, d.h. die Berechnung der sich ändernden transmittierenden Intensität  $I$  in Abhängigkeit der Zeit ist es notwendig die Intensität  $I_n$  in Abhängigkeit der zeitlichen Änderung der Konzentration des Intermediates  $B$  zu ermitteln. Bei Wahl einer betrachteten Zeitspanne  $\Delta t$  folgt für die Intensität  $I_n$  dann:

$$I_n(\Delta t) = I_{n-1}(\Delta t) \cdot \exp[-2.303 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta z \cdot B_{n-1}(\Delta t, I_{n-1})] \quad (45)$$

Die zeitliche Entwicklung der transmittierten Intensität  $I_n$  in der Schicht  $n$  erfolgt durch sukzessive ( $k$ -fache) Iteration, wobei für die betrachtete Gesamtzeit  $t$  gilt:  $t = k \cdot \Delta t$ .

Für die Simulation eines Reflexionsgitters müssen entsprechend zwei geometrisch entgegengerichtete Wellen betrachtet werden, wobei die Intensität  $I_n$  sich aus der Interferenz beider Wellen errechnet. Für die zeitdynamische Berechnung einer entstehenden Gitterstruktur in Reflexion wurde daher folgende Überlegungen berücksichtigt:

- 1) Innerhalb eines Zeitfensters, das kleiner als die Dauer des ersten photochemischen Übergangs  $B \rightarrow J$  im Photozyklus von BR ist ( $\sim 500$  fs), wird nur die transmittierte Intensität in jeder Schicht ohne photochemische Anregung betrachtet, d.h. die Intensitätsabnahme folgt in diesem Zeitfenster dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

- 2) Die Ermittlung der Phasenbeziehung  $\Phi$  beider Strahlen in jeder Schicht geschieht unter Berücksichtigung des Brechungsindex  $n$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Öffnungswinkel  $\theta_{1,2}$  zur Filmnormalen.
- 3) Mit 1) und 2) wird die Intensität gemäß des Interferenztermes  $I=I_1+I_2+2\cdot(I_1\cdot I_2)^{1/2}\cdot\cos\Phi$  für jede Schicht berechnet.
- 4) Die Berechnung der photochemisch induzierten Konzentrationsänderung  $B(t)$  für den Zeitraum  $\Delta t$  erfolgt in Abhängigkeit der Intensität  $I$  gemäß 3) für jede Schicht.
- 5) Die iterative Berechnung endet, wenn der Arbeitspunkt  $A_t = \sum_i \Delta t$ , d.h. die Hologrammschreibzeit  $t$  erreicht ist. Ansonsten wird die Berechnung mit 1) fortgesetzt.

### 5.5.1 Gitter in Abhängigkeit der Schreibzeit

Die folgenden Abbildungen 28a)-h) zeigen die zeitdynamische Gitterentstehung eines Intensitätsgitters für einen BR-Film mit  $OD_{570}=2.7$ . Die Anzahl der durchgeführten Iterationen gemäß der Schritte 1)-5) betrug einhundert. Bei einer Hologrammschreibzeit von  $t=7.5$  s beträgt die Zeitauflösung pro Iterationsschritt somit 75 ms. Die Anzahl der betrachteten Schichten wurde auf 2500 gesetzt, wodurch bei der gewählten Filmdicke von  $d=25$   $\mu\text{m}$  eine Schichtdicke von 10 nm resultiert. Als aktinische Intensität wurde  $I_{\text{REF}}=I_{\text{OBJ}}=1$  mW/cm<sup>2</sup> bei 532 nm gewählt.

Der zeitliche Abstand zwischen den Gittern a)-h) beträgt 0.9s, d.h. nach jedem 12. Iterationsschritte wird die aktuelle Gitterstruktur dargestellt. Die grauen Bereichen unter der Modulationskurve entsprechen den geblichenen Bereichen, d.h. einer Population des M-Intermediates. Bei der optischen Dichte  $OD=2.7$  ist deutlich der absorptive Einfluss des Filmes auf die Gitterentstehung zu erkennen.

Dieser führt bei Reflexionshologrammen mit absorptivem Anteil dazu, dass nicht ein in der Modulationshöhe homogenes Gitter entsteht, sondern eine symmetrische Struktur mit maximaler Modulation im Zentrum und minimaler Modulation zur Oberfläche des Filmes.

### 5.5.2 Einfluss der optischen Dichte

Für die Untersuchung der Reflexionsgitter in Abhängigkeit der optischen Dichte sind unter Verwendung der in §5.5.1 verwendeten Simulationsparameter die optischen Dichten der präparierten BR-Filme<sup>1</sup> berücksichtigt worden. Als Schreibzeit  $t$  wurden die Arbeitspunkte  $A_i$  (42) verwendet. Die Abbildungen 29 a)-h) zeigen die berechneten Reflexionsgitter in Abhängigkeit der  $OD_{570}$ . Der unter §5.5.1 beschriebene Verlauf der Gittermodulation wird zu größeren optischen Dichten zunehmend ausgeprägter. Aufgrund von Simulationen mit optischen Dichten bis  $OD=25$  wurde ersichtlich, dass zum einen der Bereich der auftretenden Gittermodulationen stetig kleiner wird und der Film in den anderen Bereichen vollständig ausbleicht. Für sehr große optische Dichten wird die Beugungseffizienz bei Reflexionsgittern daher asymptotisch auf Null abfallen.

Zur Verifikation die berechneten Gitterstrukturen mit den gemessenen Beugungseffizienzen wurden in Tabelle 13 die mittleren Modulationstiefen der Gitter eingetragen

<b>Tab.13 Berechnete mittlere Modulationstiefe der Gitterstrukturen</b>								
optische Dichte	0,5	1,1	1,5	1,9	2,7	3,3	4,8	8,3
Modulation/ $\Delta OD$	0,39	0,77	0,96	1,12	1,18	1,23	1,17	0,88
B.-Effizienz/ %	0,57	1,53	2,3	2,68	3,69	4,05	3,56	3,17

Beide Datenreihen zeigen einen extremalen Verlauf mit einem Maximum bei  $OD=3.3$ . Da jedoch die absorptiven und dispersiven Beugungsanteile der Gitterstrukturen nicht gemessen werden konnten und die Beugungseffizienz keine lineare Funktion der Modulationstiefe darstellt, kann der Verlauf der Werte nur als qualitatives Indiz zur Abhängigkeit der Beugungseffizienz betrachtet werden.

### 5.5.3 Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen

Für die holografische Interferometrie stellt insbesondere der Fall ungleicher Schreibstrahlintensitäten eine typische Belichtungsanordnung dar. Daher wurde der Einfluss kleiner

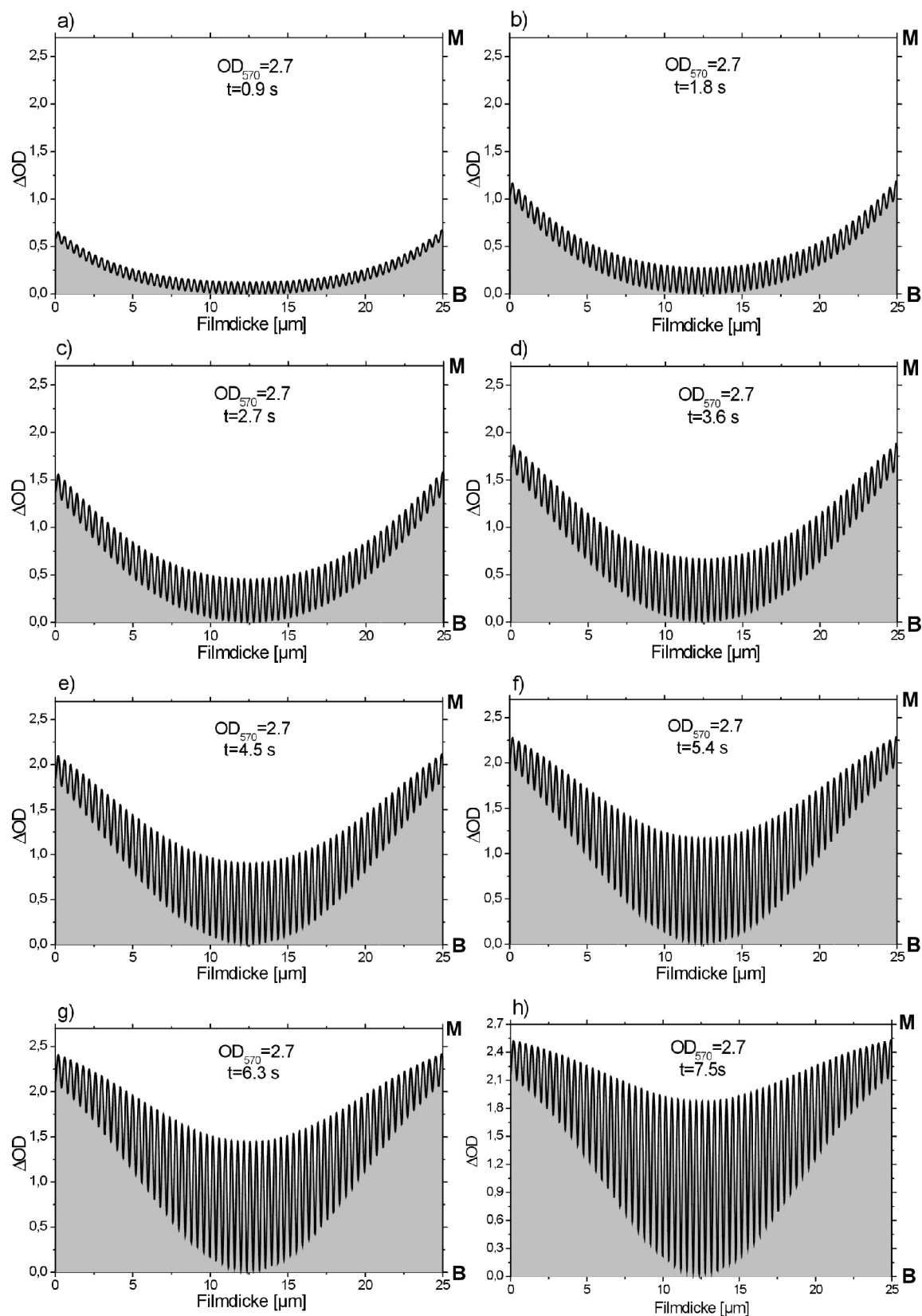
<sup>1</sup> OD=0.5 bis OD=8.3

Objektstrahlintensitäten  $I_{\text{OBJ}}$  im Vergleich zur Referenzstrahlintensität  $I_{\text{REF}}$  auf die entstehende Gitterstruktur simuliert. Exemplarisch für den Film mit  $\text{OD}=2.7$  wurde für  $I_{\text{REF}}=1 \text{ mW/cm}^2$  die Objektstrahlintensität  $I_{\text{OBJ}}$  im Bereich von  $1 \text{ mW/cm}^2$  bis  $12 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$  variiert. Die Abbildungen 30a)-h) zeigen die Veränderung der Gitterstruktur bei abnehmender Objektintensität  $I_{\text{OBJ}}$ .

Die mittlere Modulationstiefe des holografischen Gitters nahm ab und der Bereich der maximalen Gittermodulationen verschob sich im BR-Film zu der Seite der geringeren Intensität  $I_{\text{OBJ}}$ . Eine Zusammenstellung der Position des Maximums der Gittermodulation in Abhängigkeit der Objektstrahlintensität ist in Tabelle (14) zusammengestellt.

<b>Tab.14</b> Position des Maximums der Gittermodulation in Abh. der Intensität OBJ, REF=1 mW/cm <sup>2</sup>								
OBJ [ $\mu\text{W/cm}^2$ ]	1000	500	330	200	100	50	25	12
Position [ $\mu\text{m}$ ]	<12,5>	15	16,5	18	19,5	21	22	24





**Abb.28 (a-h)** Zeitdynamische Entstehung eines Reflexionsgitters im einem BR-Film der  $OD=2.7$ .

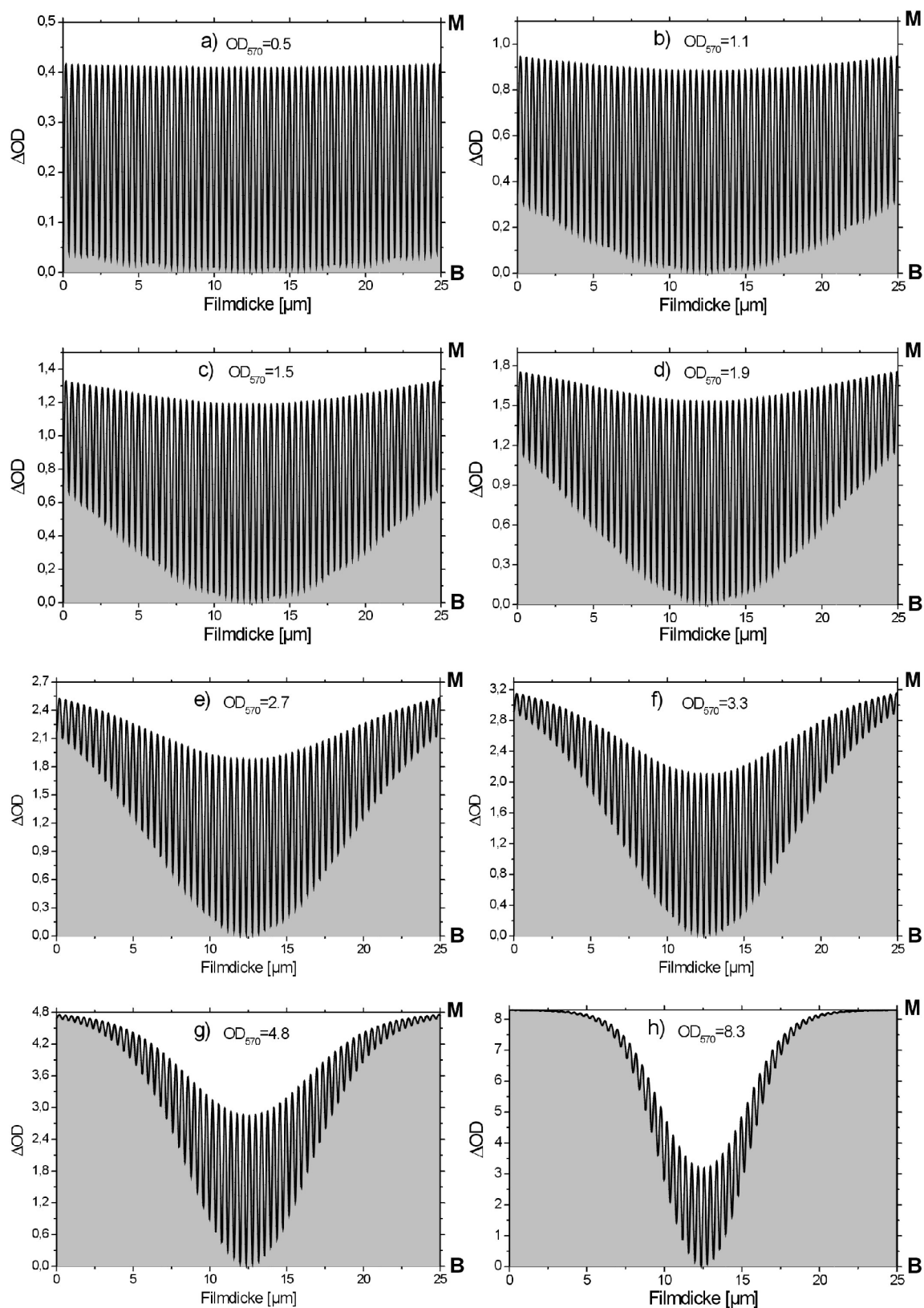
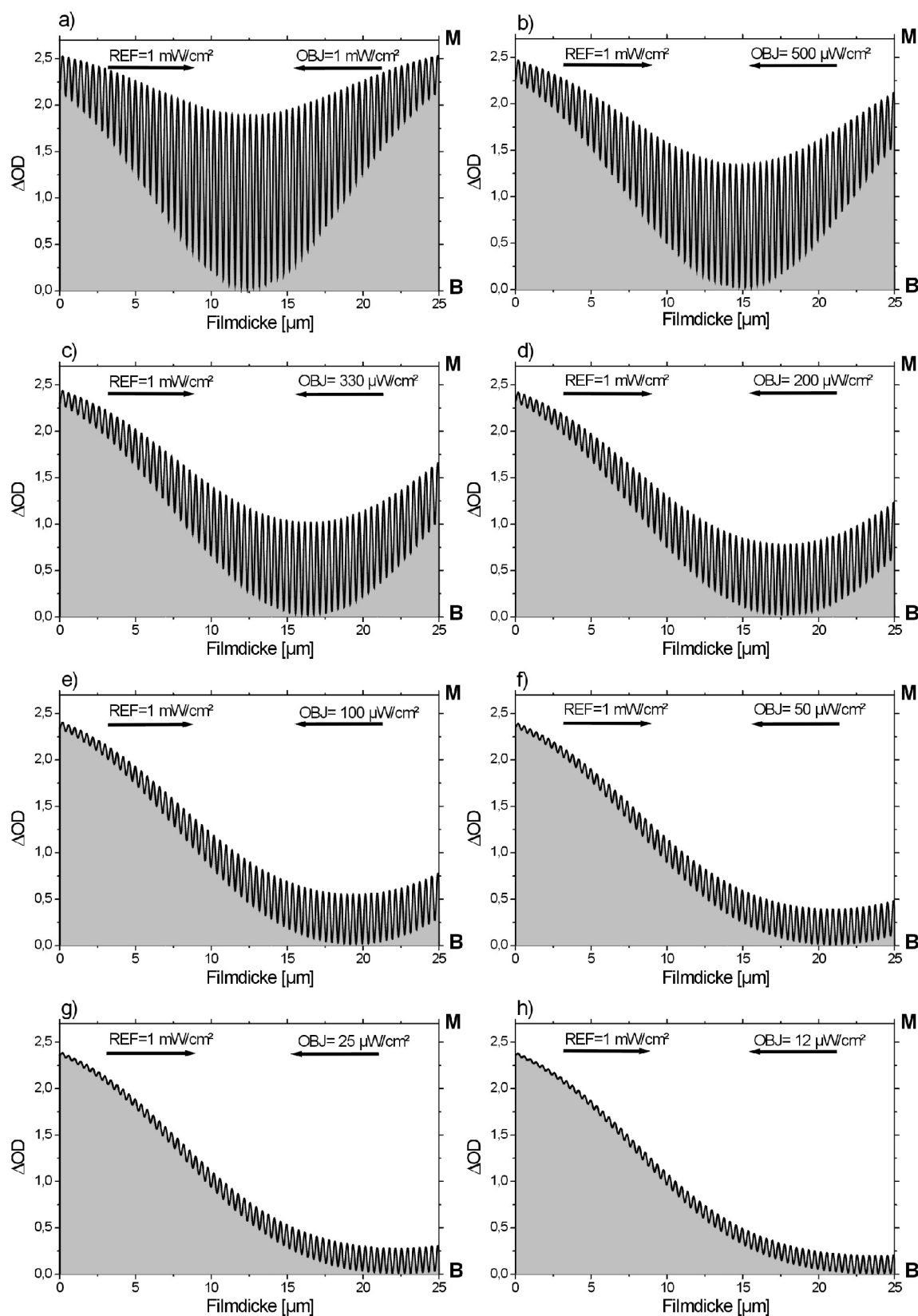


Abb.29 (a-h) Holografische Reflexionsgitter in Abhängigkeit der optischen Dichte.



**Abb.30 (a-h)** Reflexionsgitter in Abhängigkeit der Schreibintensitäten  $I_{OBJ}$  und  $I_{REF}$ . BR-Film mit  $OD=2.7$ .

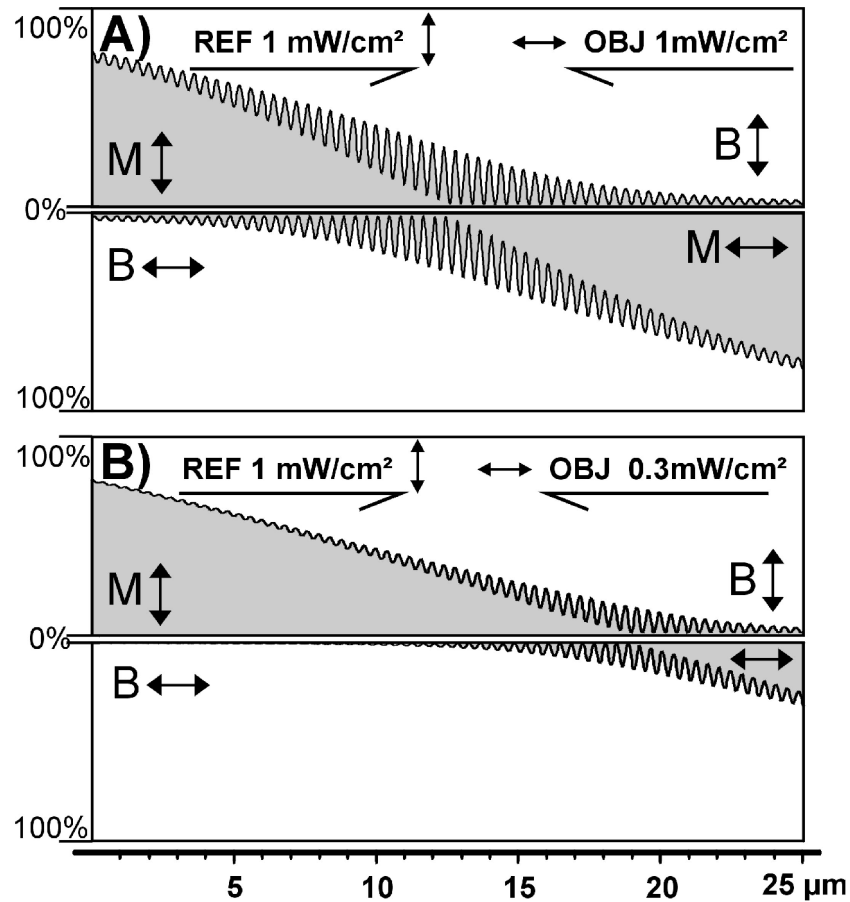
#### 5.5.4 Simulation von Polarisationsgittern

Die bisher simulierten Reflexionsgitter bezogen sich stets auf das Intensitätsgitter, wo die Gitterstruktur durch eine photochemisch induzierende Intensitätsmodulation entsteht. Beim Polarisationsgitter ( $\updownarrow \leftrightarrow$ ) resultiert keine Intensitätsmodulation, sondern die Photochemie induzierende Modulation basiert bei orthogonal polarisierten Schreibstrahlen auf den Einzel-Intensitäten und deren Phasenbeziehung in einer Filmschicht.

Zur Darstellung der Simulation werden ausschließlich die Polarisationsrichtungen der Schreibstrahlen berücksichtigt und die Anregung der Chromophore gemäß der  $\cos^2\theta$ -Verteilung vernachlässigt. Aufgrund der sinusförmigen variierenden Phasenbeziehung wechselt die Polarisation im Film zwischen elliptisch und linear. Der zirkulare Polarisationszustand wird nur bei gleichen Intensitäten in einer Filmschicht erreicht. Die Hauptachse der Ellipse ist durch die Intensitäten der Schreibstrahlen in einer Schicht bestimmt.

In Abb.31 (A) ist der Fall gleicher und in (B) der Fall ungleicher Schreibintensitäten  $I_{\text{OBJ}}$  und  $I_{\text{REF}}$  dargestellt. Die betrachteten Polarisationsrichtungen der s- ( $\updownarrow$ ) und p-Polarisation ( $\leftrightarrow$ ) entsprechen denen der Schreibstrahlen. Die optische Dichte des BR-Filmes für die Berechnung betrug wieder  $\text{OD}_{570}=2.7$ . Die grauen Bereichen repräsentieren die polarisationsabhängige Bleichung des Filmes. Es wurden getrennte Darstellungen für die vertikale s-Polarisation ( $\updownarrow$ ) und die horizontale p-Polarisation ( $\leftrightarrow$ ) gewählt. Die Richtung, Polarisation und Intensität des Referenz-(REF) und des Objektstrahles (OBJ) sind im Diagramm eingetragen.

Analog zu der Darstellung der Intensitätsgitter resultiert auch beim Polarisationsgitter eine Verschiebung der Lage der maximalen Gittermodulation in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Schreibstrahlen (B). Diese führt bei Polarisationsgittern zusätzlich zu einer Asymmetrie der induzierten Anisotropie. Aus diesem Grund wird im nachfolgenden Kapitel 6 zusätzlich zum bisher betrachteten Hologramm- auch das phasenkonjugierte Signal betrachtet, um aus dem Vergleich den Einfluss der Anisotropie zu untersuchen.



**Abb.31** Berechnete Modulationen des Polarisationsgitters in Abhängigkeit der lokalen Phasenbeziehung und der Intensitäten der Schreibstrahlen. (A):  $I_{\text{REF}}=I_{\text{OBJ}}=1 \text{ mW/cm}^2$ , (B)  $I_{\text{REF}}=1 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{\text{OBJ}}=0.3 \text{ mW/cm}^2$ . BR-Film mit  $\text{OD}_{570}=2.7$

## 5.6 Zusammenfassung

Es wurde zum einen die Optimierung der erzielbaren Beugungseffizienz von holografischen Reflexionsgitter in BR-Filmen und zum anderen der Arbeitspunkt der Hologrammaufzeichnung unter verschiedenen Belichtungsschemata untersucht. Hierbei wurde stets ein Vergleich von Intensitäts- und Polarisationsgittern berücksichtigt. Intensitätsgitter besaßen unabhängig von der optischen Dichte des BR-Films eine größere Beugungseffizienz und die benötigte Hologrammschreibzeit war durchweg kleiner als beim Polarisationsgitter. Ferner wurde der Aufzeichnungsprozess bei ungleichen Schreibintensitäten betrachtet, da dies eine typische Belichtungssituation der holografischen Interferometrie darstellt.

---

Unter Berücksichtigung der zentralen Aufzeichnungsparameter, d.h. der Intensitäten und Polarisierungen der Schreibstrahlen, konnte ein Arbeitspunkt  $A_1$  definiert werden, welcher die Hologrammschreibzeit zur Optimierung der erzielbaren Beugungseffizienz in Abhängigkeit der optischen Dichte des BR-Filmes festlegt. Da die Beugungseffizienz nicht stetig mit Zunahme der OD des Filmes anstieg, sondern für  $OD > 4.0$  wieder sank, wurde eine Simulation zur zeitdynamischen Entstehung holografischer Reflexionsgitter betrachtet, durch welche der Einfluss der Hologrammschreibzeit, der optischen Dichte, der Intensitäten und Polarisierungen der Schreibstrahlen dargestellt werden konnte.

## 6 Phasenkonjugation mit BR-Filmen

Die optische Phasenkonjugation wurde erstmals gegen Ende der 60er Jahre [71] im Zusammenhang mit Experimenten zur transienten Holografie beschrieben. Seit Mitte der 70er Jahre gewann diese Technik mehr Aufmerksamkeit aufgrund einiger anwendungsorientierter Publikationen [72]. Insbesondere in der nicht-linearen Optik zur Anwendung kommende Techniken beschreiben das 4-Wellenmischen[73,74], das vorwärtsorientierte 3-Wellenmischen [75] und die stimulierte Brillouin-Streuung. Weitere Anwendung existieren im Bereich der holografischen Langzeitspeicherung [76] und der holografischen Interferometrie [77].

In diesem Kapitel wird nach Darstellung des Grundprinzips der Phasenkonjugation, diese zur Rekonstruktion holografischer Gitter genutzt. In Kapitel 5 wurde anhand der Simulation von Reflexionsgittern mit orthogonalen Polarisierungen gezeigt, daß in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Schreibstrahlen eine längs der Filmmormalen asymmetrische Anisotropie entsteht. Inwieweit dies Einfluß auf die Rekonstruktionsrichtung nimmt, wird nachfolgend durch den Vergleich des ‘eigentlichen’ Hologrammsignals mit dem phasenkonjugierten Signal untersucht.

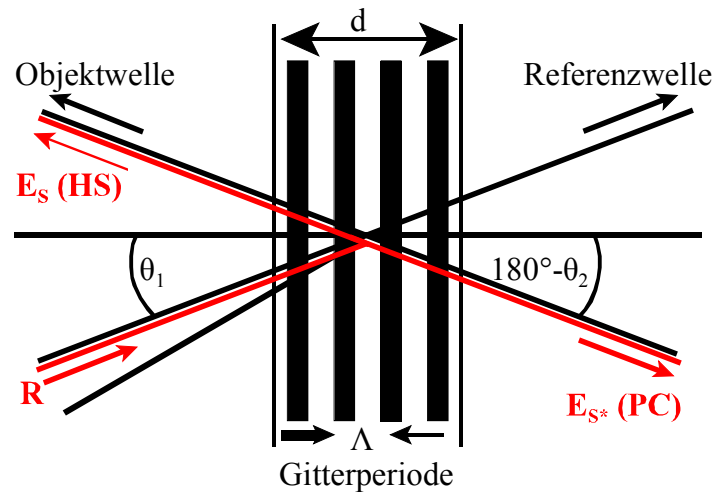
Als zusätzliche Anwendung der Phasenkonjugation werden die ermittelten Arbeitspunkt  $A_i$  der Hologrammaufzeichnung (Kap.5) verifiziert.

### 6.1 Grundprinzip der Phasenkonjugation

Betrachtet man eine sich in z-Richtung ausbreitende Signalwelle  $E_s$  mit Wellenzahl  $k$ , so läßt sich die entsprechend phasenkonjugierte Welle  $E_{s^*}$  mit (46) darstellen.

$$\begin{aligned}\bar{E}_s(\vec{r}, t) &= \bar{A}_s(\vec{r}) \cdot \exp[i(\omega t - k_z + \Phi_s(\vec{r}))] + CC^* \\ \bar{E}_{s^*}(\vec{r}, t) &= \bar{A}_{s^*}(\vec{r}) \cdot \exp[i(\omega t + k_z - \Phi_{s^*}(\vec{r}))] + CC^*\end{aligned}\tag{46}$$

Die Welle  $E_{s^*}$  entspricht dem Komplexkonjugierten der Welle  $E_s$ . In Abbildung 32 ist in die schematische Darstellung des Reflexionsgitters von Kapitel 5 zusätzlich die Richtung des phasenkonjugierten Signals  $E_{s^*}$  eingetragen. Dies entspricht in Richtung und Polarisation der ‘zeitinvertierten’ Ausbreitung der zur Hologrammaufzeichnung verwendeten Objektwelle.



**Abb.32 Schemazeichnung eines Reflexionsgitters.** Die Richtungen von Objekt- und Referenzstrahl sowie des Lesestrahls  $R$  und der abgebeugten Signale  $E_S$  und  $E_{S^*}$  sind eingezeichnet.  $E_S$  entspricht dem Hologrammsignal und  $E_{S^*}$  dem phasenkonjugierten Signal.

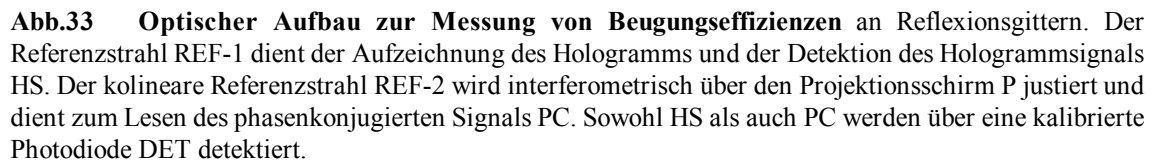
Der Begriff der Zeitinvertierung bei Phasenkongjugation wird auf den Vorzeichenwechsel der Ausbreitungsrichtung ( $k_z$ ) und der konjugierten Phase  $\Phi_{S^*}$  zurückgeführt.

## 6.2 Beugungseffizienzen von Hologramm- und phasenkonjugierten Signalen

Im folgenden sind die Beugungseffizienzen von Hologramm- und phasenkonjugierten Signalen bei holografischen Reflexionsgittern in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses und der Polarisierungen der Schreibstrahlen REF und OBJ untersucht worden.

Hierbei wurde insbesondere der Fall des Polarisationsgitters mit orthogonalen Schreibstrahlen betrachten, da in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses in diesem eine Asymmetrie der Anisotropie längs der Filmnormalen resultiert (Kap.5) [78]. Für sämtliche Messungen ist der in Abbildung 33 skizzierte Aufbau verwendet worden, welcher im Vergleich zum optischen Aufbau (Kap.5) um die zur Realisierung der Phasenkongjugation notwendigen Komponenten erweitert wurde.





Zur Ermittlung der maximalen Beugungseffizienzen in Abhängigkeit des Intensitäts-verhältnisses und der Polarisierung der Schreibstrahlen REF-1 und OBJ sind die bisher ermittelten Arbeitspunkte  $A_i$  (Kap.5) verwendet worden. Die Referenzstrahlen REF-1 und REF-2 wurden konstant auf  $1 \text{ mW/cm}^2$  und die Intensität von OBJ auf den gewünschten Wert eingestellt. Die

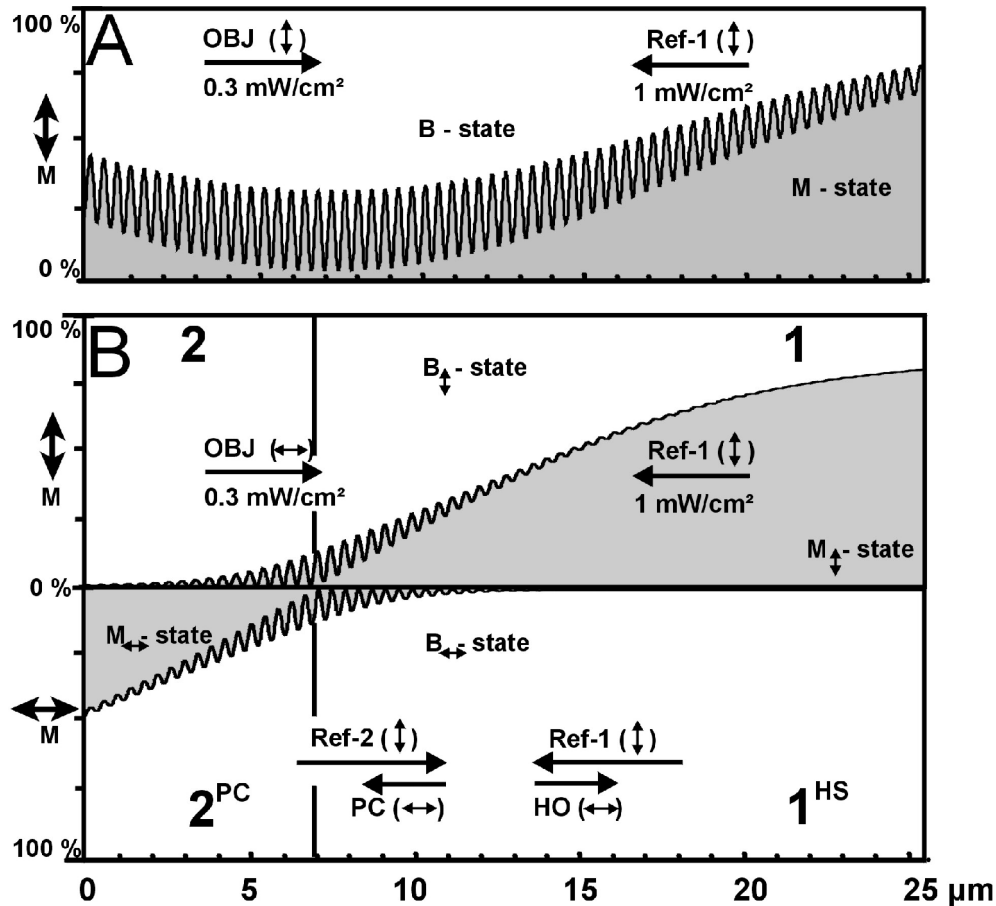
Polarisation der Strahlen REF-1,2 entsprach bei allen Messungen der s-Polarisation (parallel zur Tischnormalen). In Abhängigkeit der Polarisation von OBJ wurde wahlweise ein Intensitäts- ( $\updownarrow$ ) oder Polarisationsgitter ( $\updownarrow\leftrightarrow$ ) geschrieben. Ziel der durchgeführten Messungen war, das Verhältnis der Beugungseffizienz des phasen-konjugierten(PC) zum Hologrammsignal (HS) in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Schreibstrahlen zu bestimmen. Für die Vergleichsmessungen wurde das Hologramm durch REF-1 und OBJ in den BR-Film eingeschrieben und anschließend mit einer Verzögerung von ca. 50 ms entweder das Hologrammsignal (HS) oder das phasenkonjugierte Signal (PC) detektiert. In Tabelle 15 sind die gemessenen Beugungseffizienzen und deren Verhältnis  $\eta_{PC}:\eta_{HS}$  für beide Gittertypen zusammengestellt. Der verwendete BR-Film besaß eine optische Dichte von  $OD_{570}=2.7$ .

**Tab.15 Beugungseffizienzen des phasenkonjugierten (PC) und des Hologrammsignals (HS) für Reflexionshologramme in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $I_{OBJ} : I_{REF-1}$  für parallele ( $\updownarrow$ ) und orthogonale( $\updownarrow\leftrightarrow$ ) Polarisationen.  $I_{REF-1} = I_{REF-2} = 1 \text{ mW/cm}^2$ . BR-Film mit  $OD_{570}=2.7$**

	$I_{OBJ} : I_{REF-1}$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 5	1 : 10	1 : 15	1 : 20
	$I_{OBJ} [\text{mW/cm}^2]$	1	0.5	0.33	0.2	0.1	0.066	0.05
$\updownarrow$	$\eta_{HS} / \%$	3,57	2,66	1,74	1,08	0,49	0,32	0,13
	rel. $\eta_{HS}$	<1>	0,75	0,49	0,30	0,14	0,081	0,036
	$\eta_{PC} / \%$	3,78	2,74	1,92	1,27	0,59	0,39	0,18
	rel. $\eta_{PC}$	<1>	0,72	0,51	0,34	0,16	0,10	0,05
	$\eta_{PC} : \eta_{HS}$	1,06	1,03	1,10	1,18	1,2	1,22	1,38
$\updownarrow\leftrightarrow$	$\eta_{HS} / \%$	0,84	0,46	0,25	0,11	0,033	0,014	0,006
	re. $\eta_{HS}$	<1>	0,548	0,298	0,131	0,039	0,017	0,007
	$\eta_{PC} / \%$	1,2	0,93	0,71	0,41	0,26	0,19	0,14
	rel. $\eta_{PC}$	<1>	0,78	0,59	0,34	0,22	0,16	0,12
	$\eta_{PC} : \eta_{HS}$	1,43	2,02	2,84	3,73	7,88	13,57	23,33

Für den Fall des Intensitätsgitters ( $\updownarrow$ ) zeigt das Verhältnis  $\eta_{PC} : \eta_{HS}$  einen leichten Anstieg bei Abnahme der Objektintensität  $I_{OBJ}$ . Bei einem Intensitätsverhältnis  $I_{OBJ} : I_{REF-1}$  von 1 : 20 betrug dieses 1.38:1. Beim Polarisationsgitter ( $\updownarrow\leftrightarrow$ ) ergab sich eine deutlich stärkere Zunahme. Das phasenkonjugierte Signal PC überstieg das Hologrammsignal deutlich um den Faktor 23.3. Eine

Erklärung hierfür liefert Abbildung 34, in welcher die Simulation von Reflexionsgittern für zwei Belichtungsanordnungen dargestellt ist. (A) zeigt das entstandene Intensitätsgitter für  $I_{\text{OBJ}}=0.3 \text{ mW/cm}^2$  und  $I_{\text{REF-1}}=1 \text{ mW/cm}^2$ . Die grauen Bereiche kennzeichnen den M-Zustand (geblichen) und weiße den B-Zustandes (ungeblichen) im ZZM.



**Abb.34** Berechnete Gittermodulationen für ein Intensitäts- (A) und ein Polarisationsgitter (B) mit den Schreibintensitäten  $I_{\text{REF-1}}=1 \text{ mW/cm}^2$  und  $I_{\text{OBJ}}=0.3 \text{ mW/cm}^2$ , BR-Film mit  $\text{OD}=2.7$ . Die Einfallsrichtungen der Schreib- und Lesestrahlen sowie die Austrittsrichtungen des abgebeugten Hologrammsignal HS und des phasenkonjugierten Signals PC sind zusätzlich eingetragen. Die Nummern 1, 2, 1<sup>HS</sup> und 2<sup>PC</sup> kennzeichnen die absorptiven Bereiche der Signalwege.

In (B) wurde mit den Intensitäten aus (A) eine Simulation für das Polarisationsgitter durchgeführt. Die Modulationen für beide Polarisationsrichtungen sind getrennt dargestellt.

Die Ursache für die unterschiedlichen Beugungseffizienzen von HS und PC ist im wesentlichen auf absorptive Anteile längs der Signalwege von Lesestrahl und Signalstrahl zurückzuführen. Bei symmetrischen Gittern, d.h. bei gleichen Schreibintensitäten, existiert diesbezüglich keine

Vorzugsrichtung, wodurch die Signale HS und PC identische Werte annehmen.

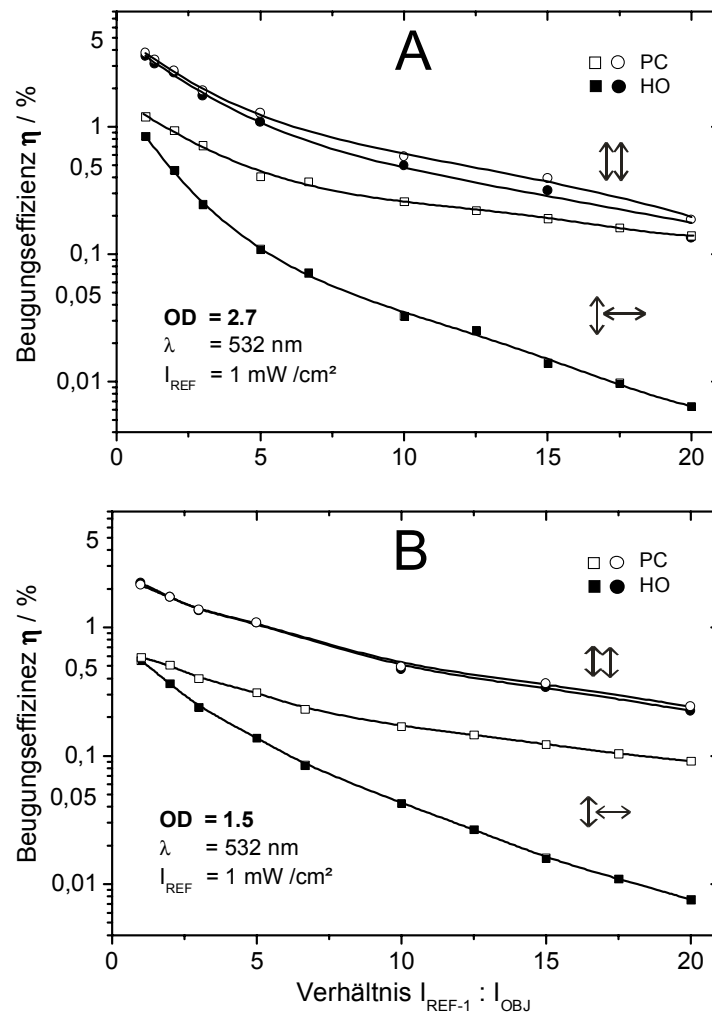
Bei ungleichen Schreibintensitäten verschiebt sich der Bereich der maximalen Gittermodulationen zur Seite der schwächeren Objektstrahlintensität  $I_{OBJ}$  (Kap.5).

Sowohl REF-1 als auch REF-2 besitzen s-Polarisation ( $\uparrow$ ). Bei der vereinfachten Annahme der Abbeugung im Zentrum der maximalen Gittermodulationen erfahren beide Referenzstrahlen gemäß der  $B(\uparrow)$ -Population eine Absorption. Die am Gitter abgebeugten Signale HS und PC besitzen die Polarisation des Objektstrahles. Für den Fall des Intensitätsgitters (A) erfahren diese nahezu die gleiche Absorption gemäß der  $B(\uparrow)$ -Population. Beim Polarisationsgitter (Abb.35B) führt die Anisotropie dazu, daß das Hologrammsignal  $HS(\leftrightarrow)$  gemäß der  $B(\leftrightarrow)$ -Population stärker absorbiert wird als das phasenkongjugierte Signal  $PC(\leftrightarrow)$ .

Das Maß der Absorption ist für das HS-Signal korreliert mit der B-Population von 1 und  $1^{HS}$  und für das phasenkongjugierte Signal mit 2 und  $2^{PC}$ . Die deutlich höhere Absorption des HS-Signals führt zu dem starken Anstieg des Beugungseffizienzverhältnisses  $\eta_{PC}:\eta_{HS}$  bei geringen Objektstrahlintensitäten [80].

Zusätzlich zu dem BR-Film der  $OD_{570}=2.7$  sind entsprechende Messungen mit Filmen anderer OD durchgeführt worden, um die Steigerung von  $\eta_{PC} : \eta_{HS}$  in Abhängigkeit der optischen Dichte zu betrachten. In den nachfolgenden Abbildungen 35(A,B) sind die Messdaten für die  $OD_{570}=2.7$ (A) und  $OD_{570}=1.5$ (B) dargestellt.

Aus beiden Diagrammen ist ersichtlich, daß für das Intensitätsgitter ( $\uparrow\uparrow$ ) das Verhältnis  $\eta_{PC} : \eta_{HS}$  nur gering bei abnehmender Objektstrahlintensität  $I_{OBJ}$  ansteigt. Beim Polarisationsgitter ( $\uparrow\leftrightarrow$ ) laufen sowohl in (A) als auch in (B) die Signale PC und HS auseinander, da das phasenkongjugierte Signal deutlich weniger Absorption erfährt. Das maximale Verhältnis  $\eta_{PC} : \eta_{HS}$  für  $OD=1.5$  lag bei 12 und für  $OD=2.7$  bei 23.3.



**Abb.35A,B** Abhängigkeit der Beugungseffizienz  $\eta_{PC}$  und  $\eta_{HS}$  vom Intensitätsverhältnis  $I_{REF-1} : I_{OBJ}$  für parallele (↑↑, ●○) und orthogonale (↕↔, ■□) Polarisationen der Schreibstrahlen. Das phasenkonjugierte Signal(PC) wird durch offene und das Hologrammsignal durch geschlossene Symbole dargestellt.

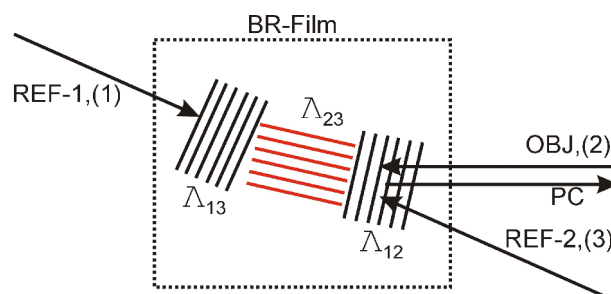
Mit zunehmender OD des Filmes verstärkt sich somit das Verhältnis der Beugungseffizienzen von PC zu HS, wenn die Objektstrahlintensität abnimmt. Bei dem Film mit OD=2.7 überstieg das PC-Signal des Polarisationsgitters sogar das HS-Signal des Intensitätsgitters.

Die optische Phasenkonjugation stellt daher für die Hologrammaufzeichnung mit einseitig geringen Objektstrahlintensitäten eine attraktive Methode zur Optimierung der Beugungseffizienz von Polarisationsgittern dar.

### 6.3 Gitterwechselwirkungen beim 4-Wellen-Mischen

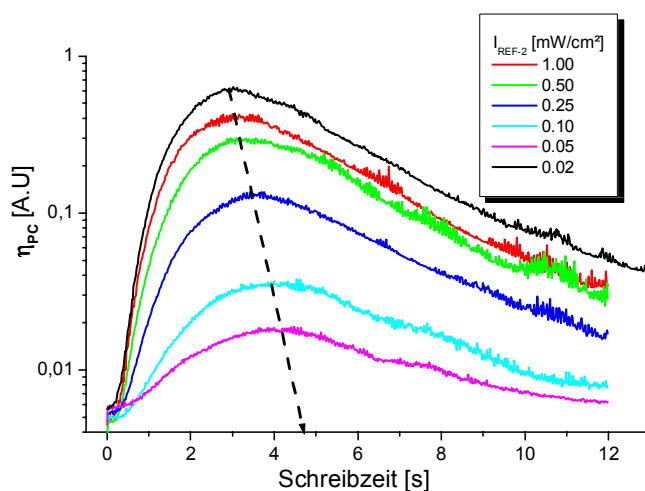
Eine Besonderheit des homodynem holografischen Aufbaus in Abb.34 ist, daß durch die Realisierung der Phasenkongjugation das abgebeugte PC-Signal zeitlich zum Schreibvorgang detektiert werden kann. Aus diesem Grund wurde die Methode der Phasenkongjugation dazu verwendet, die bisher ermittelten Arbeitspunkte der holografischen Aufzeichnung (Kap.5) zu verifizieren.

Durch Zuschalten des REF-2 Strahles während des Schreibvorganges entsteht eine typische Anordnung des 4-Wellen-Mischens. Die dabei auftretende Wechselwirkung der entstehenden Gitter ist in Abbildung 36 dargestellt.



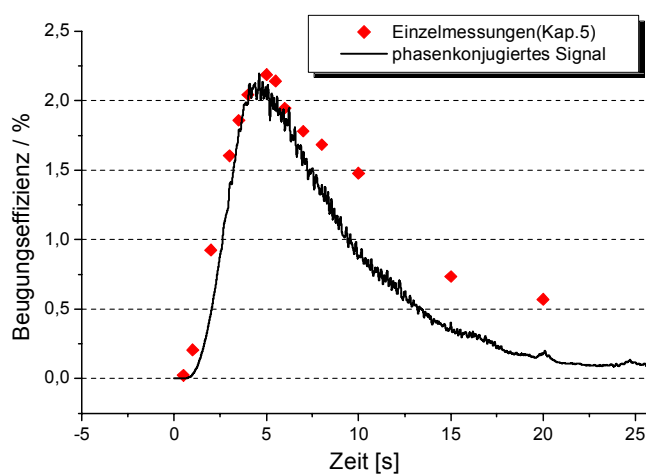
**Abb.36** Auftretende photoinduzierte Gitter der drei Schreibstrahlen REF-1, REF-2 und OBJ.

Durch das Zuschalten des Referenzstrahles REF-2 entstehen insgesamt drei holografische Gitter im Film[81]. Das eigentlich auszulesende Reflexionsgitter wird in Abbildung 36 durch das Symbol  $\Lambda_{12}$  repräsentiert. Zusätzlich wird ein Transmissionsgitter  $\Lambda_{23}$  und ein Reflexionsgitter  $\Lambda_{13}$  induziert. Zur Bestimmung des Arbeitspunktes der Hologrammaufzeichnung von  $\Lambda_{12}$  durch Verwendung des phasenkongjugierten Signals, besteht daher die Notwendigkeit den Einfluß der zusätzlichen Gitter ( $\Lambda_{23}$ ,  $\Lambda_{13}$ ) zu minimieren, da sich ansonsten das phasenkongjugierte Signal PC aus zwei Anteilen zusammensetzt. Zum einen aus dem PC-Signal des Transmissionsgitters  $\Lambda_{23}$  und zum anderen aus dem PC-Signal des Reflexionsgitters  $\Lambda_{12}$ . Dies kann durch Reduzierung der Intensität von REF-2 erfolgen. Die nachfolgende Abbildung 37 zeigt eine Schar von phasenkongjugierten Signalen in Abhängigkeit der Schreibzeit. In Richtung des gestrichelten Pfeils wurde die Intensität von REF-2 sukzessive verringert. Die hierdurch abnehmende Beeinflussung führt dazu, daß das Maximum der Beugungseffizienz zu einem späteren Zeitpunkt durchlaufen wird. Bei hinreichend kleinen Intensitäten, kann von einer relevanten Beeinflussung im betrachteten Zeitfenster abgesehen werden.



**Abb.37** Detektion des phasenkonjugierten Signals während der Hologrammaufzeichnung (Intensitätsgitter). Die Intensität von REF-2 wurde in Richtung des Pfeiles sukzessive verringert. (BR-Film mit OD=1.5)

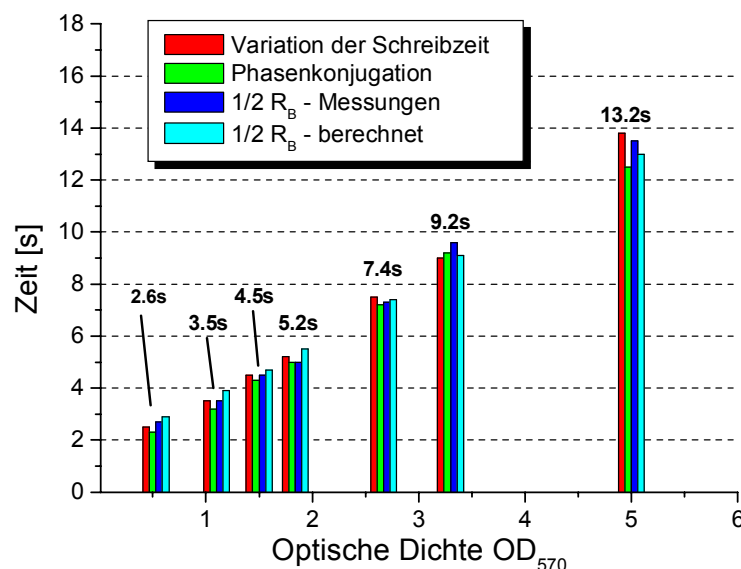
Für die in Abbildung 37 betrachtete Messung wurde der Arbeitspunkt  $A_t$  bei 4.3 Sekunden ermittelt. Die Intensität von REF-2 betrug hierbei  $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Zum Vergleich der Messmethoden zur Ermittlung des Arbeitspunktes sind in Abbildung 38 das phasenkonjugierte Signal und die Einzelmessungen bei Variation der Schreibzeit (Kap.5) dargestellt.



**Abb.38** Detektion des phasenkonjugierten Signals während des Schreibvorganges zur Ermittlung des Arbeitspunktes und Darstellung der Einzelmessungen der Beugungseffizienz (Kap.5).

Eine sehr gute Übereinstimmung des Messwerts konnte zu Beginn, während des Anstiegs und beim Durchlaufen des Maximums erzielt werden. Erst für größere Schreibzeiten fällt das PC-Signal schneller als die Einzelmesswerte ab. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Wechselwirkung der entstehenden Gitter im Film zurückzuführen. Es konnte jedoch bei Vergleich weiterer Messungen mit Filmen anderer OD festgestellt werden, daß diese Störung erst nach Durchlaufen des Beugungseffizienzmaximums relevant auftrat.

Abbildung 39 zeigt daher eine Zusammenstellung der ermittelten Arbeitspunkte  $A_i$  durch vier unterschiedliche Methoden (Variation der Schreibzeit (Kap.5), Phasenkonjugation,  $\frac{1}{2}R_B$ -Messungen (Kap.4) und  $\frac{1}{2}R_B$  berechnet (Kap.4)).



**Abb.39** Ermittelte Arbeitspunkte  $A_i$  der holografischen Aufzeichnung. Die Mittelwerte der bestimmten Arbeitspunkte sind zusätzlich eingetragen.

#### 6.4 Zusammenfassung

Bei ungleichen Schreibintensitäten resultierte eine Lageverschiebung des holografischen Gitters zu der Seite der geringeren Schreibintensität. Für den Fall des Polarisationsgitters entstand hierdurch eine zusätzliche Asymmetrie der induzierten Anisotropie, wodurch das Hologrammsignal im Vergleich zum phasenkonjugierten Signal eine stärkere Absorption erfuhr. Bei einem Intensitätsverhältnis der Schreibstrahlen von 1:20 resultierte damit 23-fach stärkeres PC-Signal im Vergleich zum HS-Signal.



---

Die optische Phasenkonjugation ermöglicht daher eine deutliche Optimierung zur Hologrammeffizienz, wenn einseitig geringe Aufzeichnungsintensitäten zu geringen Beugungseffizienzen führen und zur Streulichtunterdrückung Polarisationsgitter Verwendung finden. Unter Verwendung einer 4-Wellen-Mischanordnung konnten ferner die bisher ermittelten Arbeitspunkte der Hologrammaufzeichnung (Kap.5) mit guter Übereinstimmung verifiziert werden.

## 7 Entwicklung des BR-basierten Interferometriesystems

Die Umsetzungen der erhaltenen Ergebnisse zur Optimierung von Bakteriorhodopsinfilmen werden in diesem Kapitel anhand der Entwicklung des Interferometrie-System beschrieben. BR-Filme sind, wie bisherige Charakterisierungen zeigen, als Aufzeichnungsmedium kontrollierbar, d.h. es können optimale Arbeitspunkte in Abhängigkeit der Aufzeichnungsintensitäten und -polarisationen festgelegt werden. Im Interferometriesystem sind daher Möglichkeiten zur Einstellung der Intensitäten und Polarisationen der am Aufzeichnungsprozess beteiligten Schreibstrahlen integriert worden..

Die Aufzeichnung der holografischen Daten wird ohne abbildende Optik zwischen dem Objekt und dem BR-Film realisiert (lensless recording), um die hohe Auflösung des Filmes (5000 Linien/mm) nicht durch Optiken ( $\sim 100$  Linien/mm) zu reduzieren [82]. Bezogen auf die Größe der zu untersuchenden Objekte von  $2 \times 2$  bis  $30 \times 25$  cm<sup>2</sup> wurde die freie Apertur der BR-Filme auf  $90 \times 90$  mm festgelegt, um Apertur bedingte Limitierungen zu vermeiden [83]. Im System werden verschiedene Interferometriemethoden, die Doppelbelichtungs-, die Echtzeit- und die Zeitmittelungstechnik verwendet. Hierdurch können statische und zeitkontinuierliche Verformungen sowie periodische Schwingungsphänomene untersucht werden. Durch den Einsatz der Phasenschiebetechnik kann zusätzlich eine vorzeichensensitive Verformungsmessung mit hoher Auflösung im Bereich von wenigen Nanometern ( $\lambda/100$ ) erfolgen.

Für das photochemisch induzierte Löschen holografischer Informationen im BR-Film, werden leistungsstarke Blitzlampen mit Kurzpaßfiltern (BG3, Schott) verwendet.

### 7.1 Systemaufbau und Strahlfaltung

Die Forderung nach einem möglichst kompakten System bedingt eine Strahlfaltung mit homodyner Reflexionsgeometrie. Hierdurch kann der Prüfkörper außerhalb der Strahlfaltung positioniert werden.

Bei der homodyn Aufzeichnung wird nur ein Laser-System benötigt, da die Aufzeichnung und Rekonstruktion der holografischen Informationen mit der gleichen Wellenlänge erfolgt. Zusätzlich entfällt die Bragg-Limitierung bei Reflexionsgeometrien ( $\lambda_R \leq \lambda_W$ , Kap.5) und die Größe des zu untersuchenden Objektes ist lediglich durch die reflektierte Lichtmenge begrenzt,

die zur Aufzeichnung benötigt wird. Weitere Vorteile bestehen in der Vermeidung von Skalierungseffekten [84] und der einfachen Realisierung der Echtzeittechnik.

Für die Detektion der Interferogrammdaten wird eine hochauflösende CCD-Kamera (KPF-100, Hitachi) mit 10 Bit Dynamik verwendet und über ein motorisch verstellbares Zoomobjektiv (Variogon 10-100, Schneider) abgebildet. Da mit zunehmendem Arbeitsabstand zwischen Objekt und Film die nutzbare Aufzeichnungsintensität wegen diffuser Reflexion quadratisch abnimmt, muß dieser minimal gewählt werden. Die konstruierte Strahlfaltung sowie die zu verwendenden optischen und mechanischen Komponenten sind in Abbildung 40 dargestellt.

Der Lichtstrahl des verwendeten 2W Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasersystems wird am Spiegel M umgelenkt und erfährt am polarisierenden Strahlteiler PBS1 eine Intensitätsaufteilung durch Einstellung der Halbwellenplatte( $\lambda/2$ ) für den Referenz- und Objektstrahl. Der Objektstrahl durchläuft anschließend eine weitere Kombination aus Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ ) und Glan-Laser Polarisator (GL), womit die Intensität des Objektstrahles durch Polarisationsauskopplung (BD) eingestellt wird. Dies ist erforderlich zur Realisierung des Echtzeitverfahrens. Die Strahlaufweitung BE1 zur Ausleuchtung des Objektes kann durch Änderung des Abstandes zweier konkaver Linsen im Brennweitenbereich von  $f=-4$  mm bis  $f=-8$  mm kontrolliert werden. Ferner ist die Richtung der Aufweitung im Winkelbereich von  $18^\circ$  bis  $30^\circ$  zur Filmnormalen verstellbar, um Arbeitsabstände von 12 cm bis 80 cm mit symmetrischer Ausleuchtung zu realisieren.

Der Referenzstrahl erfährt nach Strahlumlenkung an zwei weiteren Spiegeln durch die Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ ) eine Verkipfung seiner Polarisation um  $45^\circ$ , wodurch der nachfolgende PBS2 eine 50:50 Intensitätsaufteilung bewirkt. Der transmittierte Anteil besitzt p-Polarisation und der reflektierte s-Polarisation. Die Zirkularpolarisation des s-polarisierten Anteils nach Passieren einer  $\lambda/4$ -Platte ändert nach Reflexion am Spiegel seine Richtung von rechts- nach linkszirkular, wodurch nach erneutem Durchgang durch die Viertelwellenplatte die ursprüngliche s-Polarisation nun p-Polarisation besitzt.

Diese transmittiert durch den PBS2, wodurch beide Referenzstrahlen nun p-Polarisation besitzen. Zur divergenten Aufweitung und Belichtung des BR-Filmes werden für beide Referenzstrahlen Mikroskopobjektive mit einer Brennweite von  $f=4.6$  mm (Leica) verwendet. Die Keilplatte(WP) ermöglicht eine interferenzfreie Auskopplung von ca. 1% der Strahlleistung, wodurch eine Intensitätskontrolle der Referenzstrahlen gegeben ist.

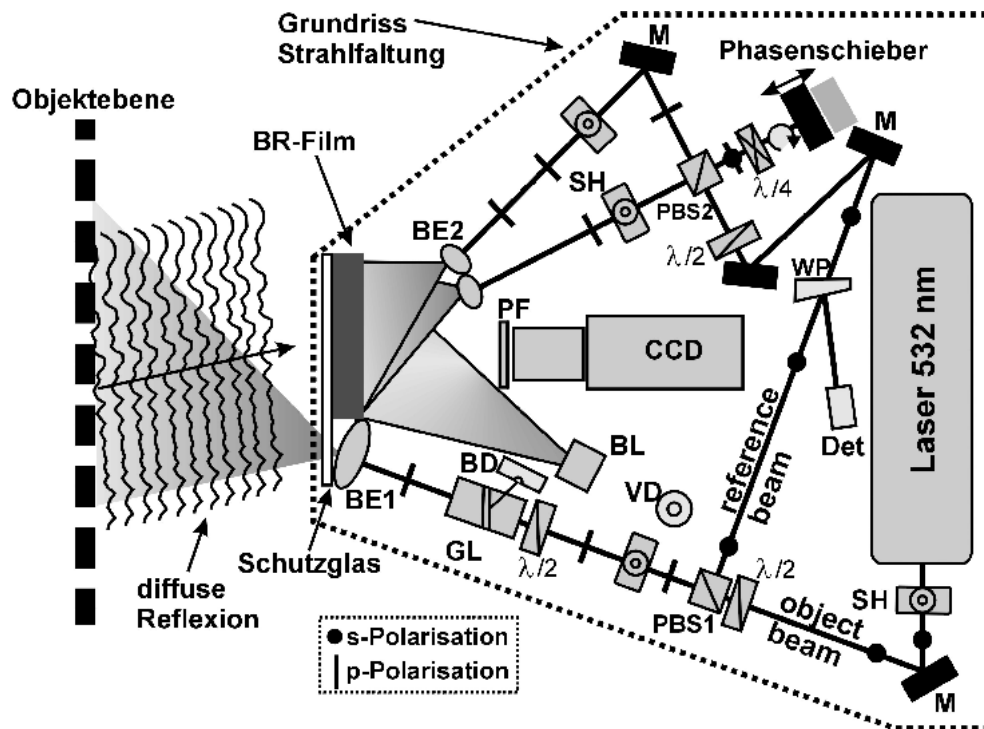


Abb.40 Schematische Strahlfaltung des Interferometriesystems.

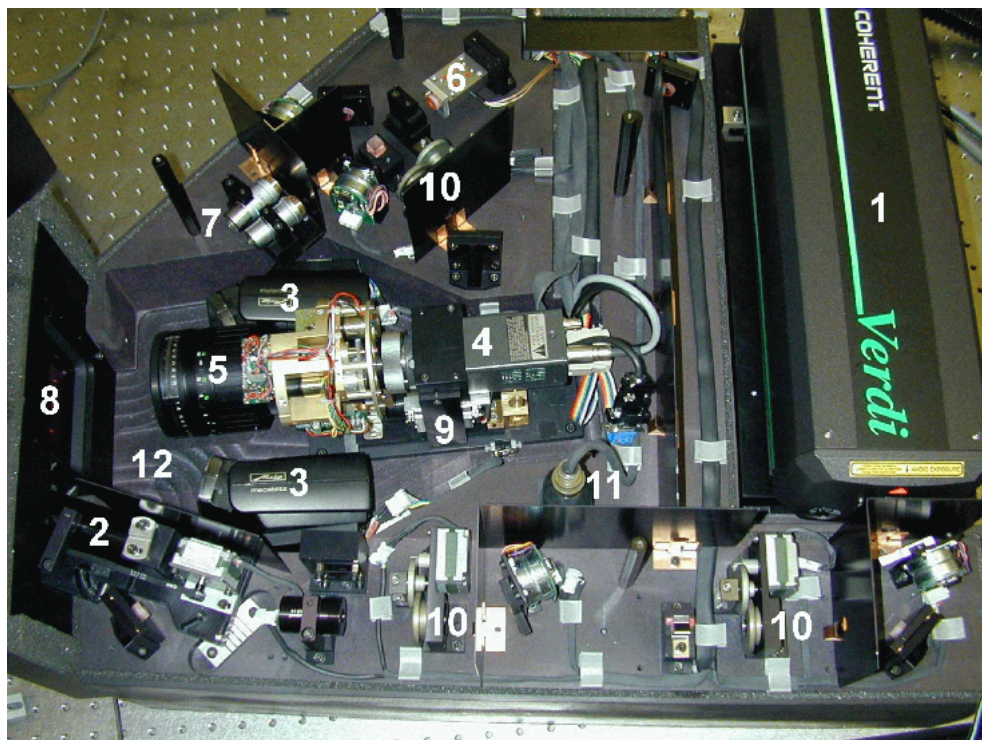


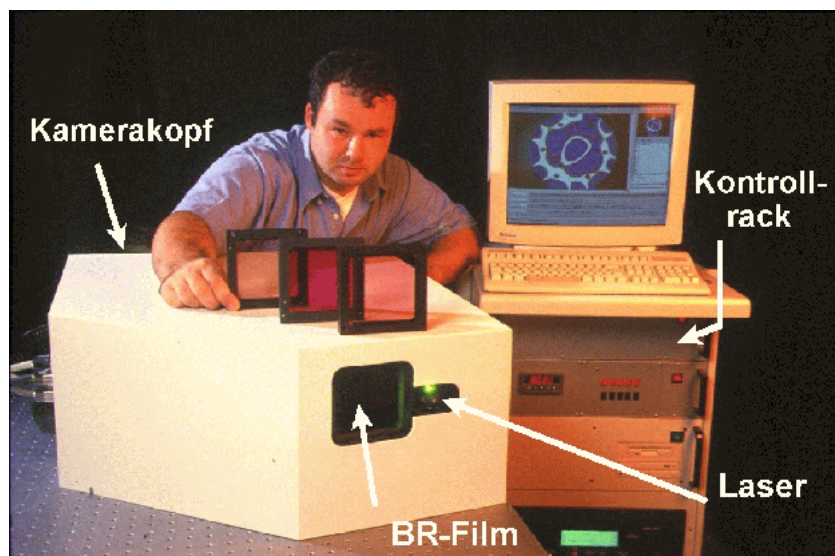
Abb.41 Innenansicht des entwickelten Interferometriesystems. Die Nummerierung kennzeichnet die wesentlichen technischen Komponenten.

### 7.1.1 Funktion der wesentlichen System-Komponenten

Zur Beschreibung des Interferometriesystems wird anhand der Innenansicht des 'Kamera-Kopfes' die Position und Funktion der wesentlichen technischen Komponenten erläutert, welche in der Abbildung 41 durch Nummern gekennzeichnet sind.

- (1) Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser von Coherent mit 2 Watt Ausgangsleistung bei 532 nm; Strahldurchmesser 2.25 mm.
- (2) Divergente Strahlaufweitung des Objektstrahles. Diese kann im Bereich von 18 bis 30° zur Filmmormalen geschwenkt werden, um verschiedene Arbeitsabstände zu ermöglichen.
- (3) Photoblitzgeräte der Firma Metz (Typ MZ-32) dienen mit Kurzpaßfiltern (BG3, Schott) dem photochemischen Löschen des BR-Filmes.
- (4) 10 Bit CCD-Kamera (Hitachi KPF-100, 1300x1028 Pixel, 12 Bilder/s); zur Detektion der Interferogrammdaten.
- (5) Motorisch verstellbares Zoom-Objektiv (Schneider/Kreuznach, Variogon 10-100 mm); ermöglicht aufgrund der hohen Auflösung des BR-Filmes ein Zoomen in das Interferogramm zur Erhöhung der optischen Auflösung.
- (6) Phasenschieben der Referenzwelle mit piezoelektrischem Translator (PI)
- (7) Zwei Mikroskopobjektive (Leica, f=4.6 mm) dienen der Aufweitung der beiden Referenzstrahlen zur rückseitigen Ausleuchtung des BR-Filmes während der Hologrammaufzeichnung.
- (8) Position des BR-Filmes (freie Apertur 90x90 mm). Die schützenden Glasplatten (10x10 cm) des Filmmoduls sind reflexionsmindernd entspiegelt.
- (9) Halterung der Kameraeinheit; ist um die horizontale und vertikale Achse schwenkbar, um einzelne Ausschnitte an Prüfobjekten gezielt zu betrachten.
- (10) Schrittmotorverstelleinheiten zur Ansteuerung der Halbwellenplatten und Intensitätseinstellung in Kombination mit den polarisierenden Strahlteilern.
- (11) Beschleunigungssensor zur Detektion störender mechanischer Schwingungen.
- (12) Basismodul zur Schwingungsisolation aus Aluminium-Sandguß gefertigt. (Auftragsanfertigung durch Agfa-Gevaert AG, München)

In Abbildung 42 ist das vollständige Interferometrie-Meßsystem dargestellt. Im Vordergrund ist der Kamerakopf erkennbar, welcher die zuvor beschriebene Strahlfaltung und die technischen Komponenten beinhaltet. Dieser ist durch eine innere Abdeckung staubdicht geschützt und zusätzlich von einer äußeren Schutzhülle umschlossen. Auf der rechten Seite befindet sich die Kontrolleinheit, welche sämtliche Funktionen des Systems über eine angepasste Software (Optocat, Breuckmann GmbH) und die notwendigen I/O-Einheiten ansteuert.



**Abb.42 Darstellung des vollständigen Interferometrie-Systems.** Links: Kamerakopf mit Strahlfaltung; Rechts: Kontrollrack zur Funktionskontrolle.

### 7.1.2 Die holografische Aufzeichnung im System

Die Aufzeichnung von Reflexionshologrammen wird im System durch Superposition der diffus reflektierten Objektwelle und dem divergent aufgeweiteten Referenzstrahl realisiert. Hierdurch entstehen im Vergleich zu ebenenWellen keine planparallelen Gitterstrukturen zur Filmoberfläche, sondern leicht hyperbelartige Interferenzen im BR-Film [85].

Der Einfluss auf die Dynamik des Aufzeichnungsprozesses ist jedoch wegen der dünnen Filmschicht ( $\sim 50\mu\text{m}$ ) und durch die starke Aufweitung der Schreibstrahlen vernachlässigbar, wenngleich der  $\text{TEM}_{00}$ -Mode des Lasers berücksichtigt werden muß. Die hiermit verbundene Intensitätsabnahme der Filmausleuchtung vom Zentrum zum Rand des BR-Filmes liegt im System bei 30%. Diese gilt es je nach Abbildungsmaßstab, d.h. gemäß der genutzten Filmfläche zu berücksichtigen.

### 7.1.3 Polarisationszustände beim Aufzeichnungsvorgang

Zur Beschreibung des Aufzeichnungsvorgangs von Polarisationshologrammen mit dem Interferometriesystem (Abb.42) werden die beteiligten Polarisationszustände der Schreibstrahlen erläutert. Das diffus am Objekt reflektierte Licht ist nahezu vollständig depolarisiert, d.h. sämtliche Polarisationszustände sind in der Objektwelle vertreten. Die Referenzwellen sind dagegen linear polarisiert, wodurch es zu einer simultanen Aufzeichnung von Intensitäts- und Polarisationshologrammen kommt.

Beim Auslesevorgang bestimmen zwei Signale das SNR. Zum einen die rekonstruierte Objektwelle ohne Vorzugsrichtung der Polarisation und zum anderen das gestreute Licht am BR-Film mit der Polarisation des Referenzstrahles. Da bei geringen Beugungseffizienzen ( $\eta < 1\%^1$ ) die Intensitäten des am Film gestreuten Lichtes und des abgebeugten Hologrammsignals aufgrund des geringen Abstandes des Kameraobjektives zum Film (10cm) die gleiche Größenordnung besitzen, muß zur SNR-Verbesserung eine Polarisationsfilterung vorgenommen werden.













Bei Filterung der Polarisationsrichtung des Referenzstrahles wird das Signal des Intensitätshologramms und des am Film gestreuten Lichtes detektiert. Dies führt zu einer Minderung des SNR. Bei orthogonal zur Referenzstrahlpolarisation durchgeführten Detektion wird das gestreute Licht unterdrückt und nur das Signal vom Polarisationshologramm detektierbar. Der Nachteil des geringeren Hologrammsignals wird durch eine deutliche SNR-Verbesserung aufgefangen [86]. In Tabelle 16 sind sämtliche Polarisationszustände der am Aufzeichnungs- und Ausleseprozess beteiligten Wellen zusammengestellt.

---

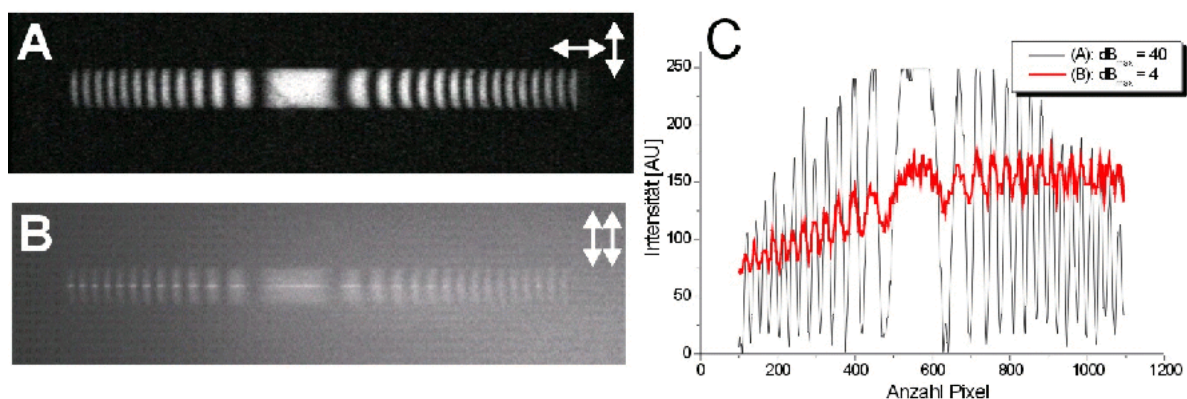
<sup>1</sup>Beugungseffizienz für Polarisationshologramme, BR-Film mit  $OD < 1.5$ .



**Tab.16** Polarisationszustände der am Aufzeichnungsprozess beteiligten Wellenfronten im System

Schreibvorgang				Lesevorgang			
Objektstrahl	Licht gestreut am Objekt		Referenzstrahl	Referenzstrahl		Interferenz-Signal	Signal Qualität
Ausleuchtung	Signal	virtuelle Komponente	Polarisation	auslesen	gestreutes Licht	selektierte Polarisation	SNR
							niedrig
							hoch

In Abbildung 43 ist ferner ein Vergleich der beiden Detektionstechniken eines Interferogramms dargestellt. In (A) wurde das Streulicht durch Polarisationsfilterung unterdrückt und ausschließlich das Signal der Polarisationshologramme detektiert. Das resultierende Interferogramm besaß ein sehr hohes SNR mit  $\text{dB}_{\text{max}}=40$ . In (B) wird sowohl das Streulicht, als auch das Signal der Intensitätshologramme detektiert. Dies führt im Vergleich zu (A) zu einer deutlichen Abnahme des SNR auf  $\text{dB}_{\text{max}}=4$ . Ein Vergleich der Intensitätsprofile ist in (C) gezeigt.

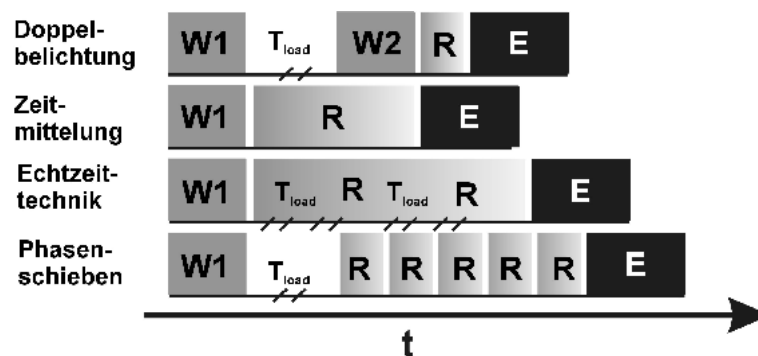


**Abb.43** (A): Interferogramm mit Polarisationsfilterung,  $\text{dB}_{\text{max}}=40$ ; (B) Interferogramm ohne Polarisationsfilterung,  $\text{dB}_{\text{max}}=4$ ; (C): Intensitätsprofile beider Interferogramme.



## 7.2 Implementierung der Interferometrie-Methoden

Nach Darstellung der technischen Grundlagen, wird nun die allgemeine Realisierung holografischer Interferometriemethoden im System beschrieben. Hierzu gehören Doppelbelichtungs-, Zeitmittelungs-, Echtzeit- und Phasenschiebetechnik. Das Schema (Abb.44) kennzeichnet den Ablauf verschiedener Verfahren. Die mit W gekennzeichneten Felder symbolisieren die Hologrammaufnahmen, im Zeitraum  $T_{\text{load}}$  kann das zu prüfende Bauteil thermisch oder mechanisch beansprucht werden und in R werden die Interferogrammdaten ausgelesen. Nach den verarbeitenden Schritten kann in E der Film photochemisch gelöscht werden, um einen neuen Aufnahme-Zyklus zu starten.



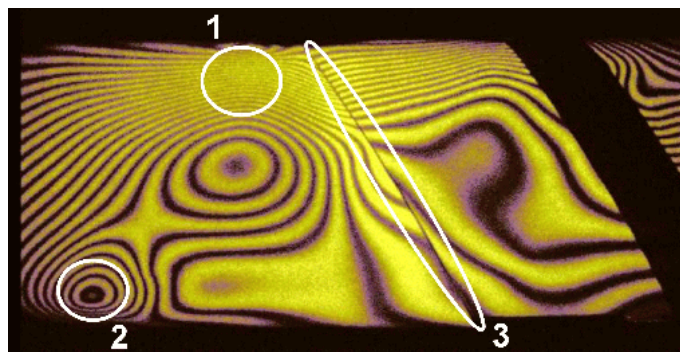
**Abb.44 Zeitschema der Interferometrie-Methoden.** W1, W2: Schreiben eines Hologrammes,  $T_{\text{load}}$ : benötigte Zeit zur Beanspruchung des Prüflings, R: Auslesen des Hologrammes und E: Photochemisches Löschen des BR-Filmes.

### 7.2.1 Doppelbelichtungstechnik

Bei dieser Methode werden zwei Hologramme aufgezeichnet, welche zu unterschiedlichen Belastungszuständen des Prüfobjektes gehören. Zwischen den Aufnahmen (W1, W2) wird der Prüfling entweder thermisch oder mechanisch beansprucht. Die maximal zur Verfügung stehende Zeit ( $T_{\text{load}}$ ) für diesen Vorgang hängt von der Stabilität des ersten Hologrammes ab, welche mit der Lebensdauer des M-Zustandes von BR korreliert ist. Nach Aufnahme der Hologramme werden durch Verwendung eines oder beider Referenzstrahlen die Hologramme rekonstruiert und das resultierende Interferogramm mit der CCD-Kamera detektiert. Hiernach können die Hologrammdaten im BR-Film wieder gelöscht (E) werden.

Abbildung 45 zeigt ein typisches Doppelbelichtungsinterferogramm eines mechanisch deformierten Kunststoffgehäuses. Die Nummerierung kennzeichnet auffällige Bereiche. Bei (1)

liegt aufgrund der erhöhten Streifendicht eine starke Spannung vor, (2) signalisiert eine Änderung der Dicke des Materials durch lokale Verformungsabweichung und bei (3) ist durch die Unstetigkeit der Interferenzstreifen eine Unterbrechung oder Kante des Gehäuses erkennbar. Die Aufzeichnung erfolgte mit einer Referenzintensität von  $I_{\text{REF}}=1 \text{ mW/cm}^2$  und einer Objektintensität von  $I_{\text{OBJ}}=200 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$  aufgezeichnet. Die optische Dichte des Filmes betrug  $\text{OD}_{570}=1.2$ .

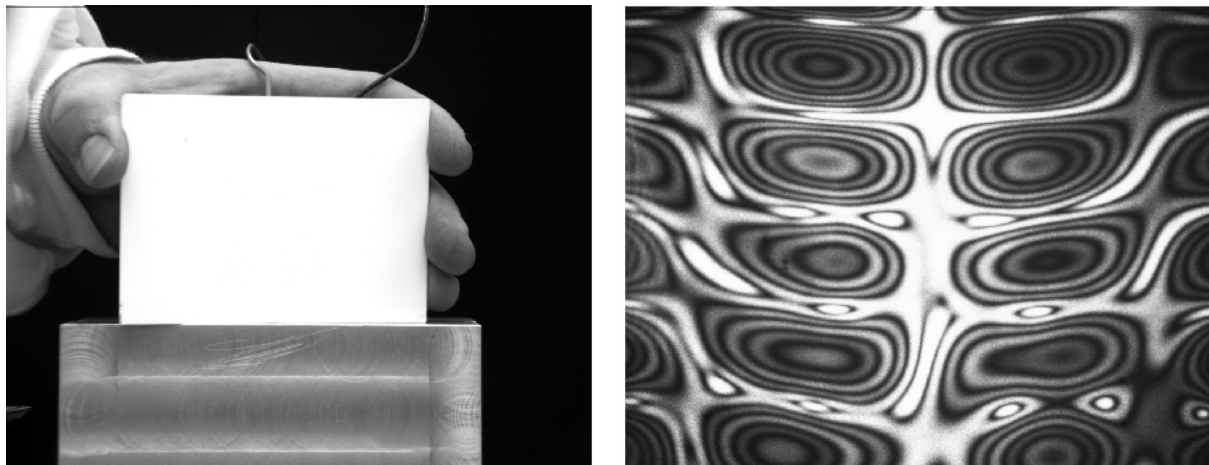


**Abb.45** Doppelbelichtungsinterferogramm eines mechanisch deformierten Kunststoffgehäuses. Die Nummerierung kennzeichnet auffällige Bereiche.

### 7.2.2 Zeitmittelungstechnik

Die Zeitmittelungstechnik wird meist bei der Untersuchung von mechanischen Schwingungen verwendet. Für den Aufzeichnungsprozess wird im Gegensatz zur Doppelbelichtungstechnik nur ein Hologramm benötigt [87]. Jeder Punkt des Objektes wird mit seiner Verweildauer  $\Delta t/T_B$  aufgezeichnet. Ein periodisch schwingender Körper verweilt deutlich länger in den Umkehrpunkten seiner Schwingung als in allen Zwischenpunkten, weswegen maßgeblich durch die Umkehrpunkte zwei Hologramme aufgezeichnet werden.

Die nachfolgenden Abbildungen 46A,B zeigen ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiks substrat(A) mit einer Kantenlänge von  $11 \times 8 \text{ cm}$  und einer Dicke von  $0.63 \text{ mm}$ . Ein rückseitig in Kontakt gebrachter Piezoschallgeber wird zur Schwingungsanregung der Platte verwendet. In Abbildung 46B ist das detektierte Interferogramm bei einer Anregungsfrequenz von  $12.67 \text{ kHz}$  dargestellt. Die konzentrischen Linien beschreiben Orte gleicher Schwingungsamplitude.

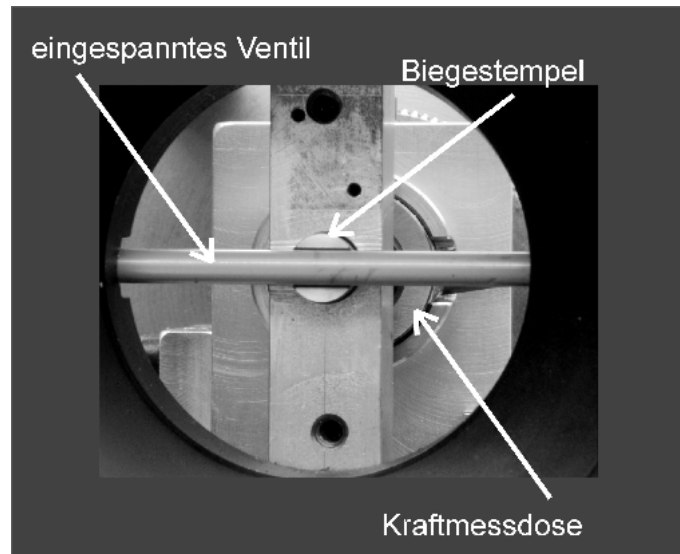


**Abb.46** (Links):  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiksubstrat (11x8 cm) in Kopplung mit einem Piezoschallgeber.  
(Rechts): Interferogramm bei der Anregungsfrequenz 12.67 kHz.

### 7.2.3 Echtzeittechnik

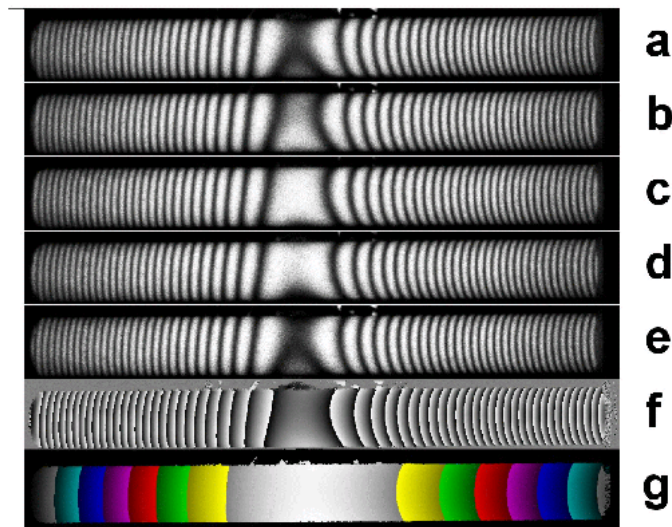
Zur Demonstration der Echtzeittechnik wird eine holografische Untersuchung der Biegeauslenkung eines keramischen Motorventils aus Siliziumnitrid-Keramik ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) beschrieben. Zur Auslenkung wurde die 3-Punkt Methode verwendet, bei der zwei Auflagepunkte eine zentrische Durchbiegung ermöglichen. Da das Echtzeitverfahren den Einsatz der Phasenschiebetechnik ermöglicht, kann aus den gewonnenen Interferogrammdaten die vorzeichensensitive Verformung berechnet werden.

Abbildung 47 zeigt die Frontansicht der Belastungsvorrichtung, in welcher der Ventilschaft gemäß der Dreipunktmethode zentral ausgelenkt wird. Die Durchbiegung erfolgt über einen rückseitig anliegenden Stempel, der zweifach untersetzt von einem Schrittmotor angetrieben wird. Die minimale Auslenkung (rechnerisch, ohne Berücksichtigung des mechanischen Schlupfes) liegt bei 10 nm per Einzelschritt. Die bei der Biegung resultierende Kraft wird von einer Kraftmessdose aufgenommen und an die Kontrolleinheit weitergeleitet. Hierdurch ist es möglich eine definierte Biegekraft einzustellen.



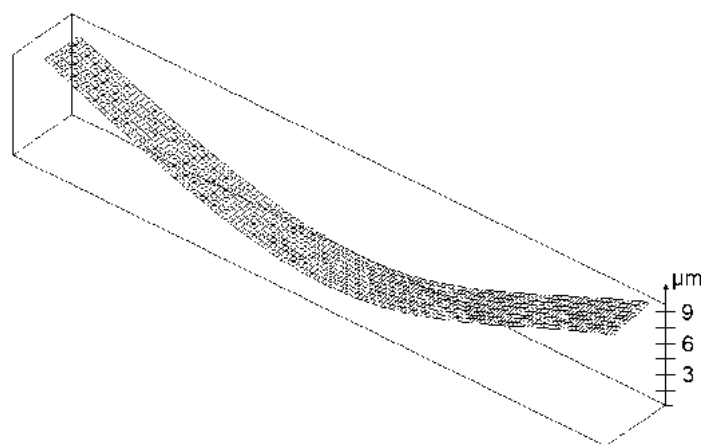
**Abb.47** Belastungsvorrichtung zur Einspannung und Biegeauslenkung keramischer Motorventile.

Für eine Verformungsmessung dient nach Einlegen des Ventils die Kraftmessdose der Einstellung der Referenzkraft. Zu diesem Zustand wird ein Referenzhologramm im BR-Film gespeichert. Nach Induzierung einer zusätzlichen Kraft können mit dem Echtzeitverfahren zeitkontinuierlich mehrere Interferenzbilder ausgelesen werden. Bei abgeschwächtem Objektstrahl und zugleich eingeschaltetem Referenzstrahl werden die Interferenzen des abgelenkten Referenzhologrammsignal und der aktuellen reflektierten Objektwelle detektiert. Die Beugungseffizienz  $\beta_1$  des Hologrammsignals und die durch den Film transmittierte Intensität  $\beta_2$  der Objektwelle (s.Kap.3) müssen zur Optimierung des Streifenkontrastes gleiche Werte annehmen. Die einzelnen Interferenzbilder werden durch Schieben der Referenzstrahlphase detektiert. In Abbildung 48 sind fünf phasengeschobene Interferenzbilder (a-e) dargestellt, welche einer horizontalen Auslenkung des Ventilschaftes entsprechen.



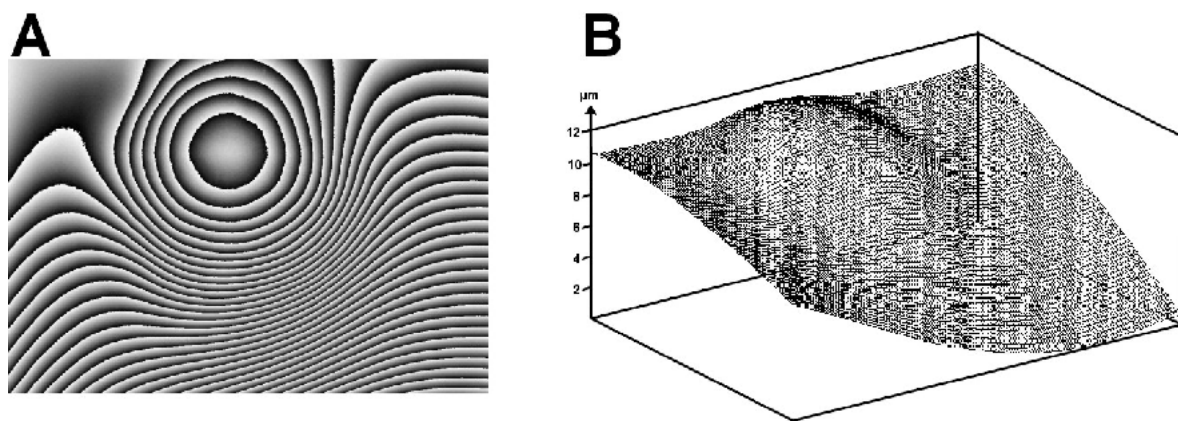
**Abb.48** (a-e) Interferogrammsequenz bestehend aus 5 phasenversetzten Bildern, (f) berechnete Phasenverteilung und (g) berechnete Topografie.

Der Phasenschub zwischen den Aufnahmen betrug  $\pi/2$ , d.h. insgesamt wurde eine volle Periode ( $2\pi$ ) durchlaufen. Das erste (a) und letzte Bild (e) sind aufgrund der guten Kalibrierung des Phasenschiebers identisch. Bild (f) repräsentiert die berechnete Relativphasenverteilung. Durch Anwendung des ‘phase-unwrapping’-Verfahrens(Kap.3) erhält man dann die Topografie (g), welche zur Berechnung der Absolutverformung benötigt wird. Abbildung 49 zeigt die zugehörige pseudo-3D Darstellung der Durchbiegung des Ventilschaftes.



**Abb.49** Pseudo-3D Darstellung der Auslenkung eines Ventilschaftes bei einer Referenzkraft von 300N und einer Zusatzkraft von 30N.

Als weiteres Beispiel zur Anwendung des Phasenschiebeverfahrens auf der Basis der Echtzeittechnik, wird die Verformungsuntersuchung eines erwärmten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiks substrat betrachtet. Hierzu wurde eine Keramikplatte durch ein Peltierelement lokal erwärmt. Die Auswertung der Interferogrammdaten erfolgte analog zur Ventilverformung. In Abbildung 50 ist die berechnete Phasenverteilung(A) und die resultierende 3-dimensionale Verformung dargestellt(B). Die lokale Auswölbung in (B) resultierte aus der Eigenverformung des Peltierelementes, welches mit dem Substrat gekoppelt war.



**Abb.50** (A):Berechnete Phasenverteilung, (B):Pseudo-3-dimensionale Darstellung des erwärmten Keramiksubstrats aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die konzentrischen Kreise in (A) kennzeichnen die Position des Peltierelementes.

#### 7.2.4 Phasenschieben mit zwei Referenzstrahlen

Mechanisch bedingte Abstandsänderungen zwischen dem Objekt und dem BR-Film können beim Echtzeitverfahren zu Fehlern beim Phasenschieben führen. Im ungünstigsten Fall sind die Interferenzdaten dann nicht mehr auswertbar.

Eine Methode diese Phasenfehler zu vermeiden, besteht in der Verwendung von zwei Referenzstrahlen, wodurch das Doppelbelichtungsverfahren mit der Phasenschiebetechnik kombiniert werden kann. Der wesentliche Unterschied bei der Anwendung des Phasenschiebeverfahrens mit der Doppelbelichtungstechnik besteht darin, dass vor dem Phasenschieben bereits zwei Hologramme zu den Belastungszuständen des Prüflings im BR-Film mit unterschiedlichen Referenzstrahlen aufgezeichnet wurden.

Während der Detektion wird dann einer der beiden Referenzstrahlen in seiner Phase geschoben.

Die Interferenzbilder entstehen somit durch zwei Hologrammsignale [88] und nicht wie beim Echtzeitverfahren durch ein Hologrammsignal und die zugeschaltete Objektwelle. Hierdurch wird die Detektion unabhängig von mechanisch induzierten Abstandsschwankungen zwischen dem Objekt und dem BR-Film.

### 7.2.5 Auflösungsvermögen des Systems

Das Auflösungsvermögen des Interferometriesystems wird maßgeblich durch die auftretenden Phasenfehler limitiert. Neben mechanisch oder thermisch induzierten Phasenfehlern führen auch Intensitäts- und Streifenkontrastveränderungen während des Detektionsvorgangs zu Fehlern der Phase. Die Intensität  $I_{ges}$  eines Interferogramms (47) stellt eine zeitabhängige Funktion der

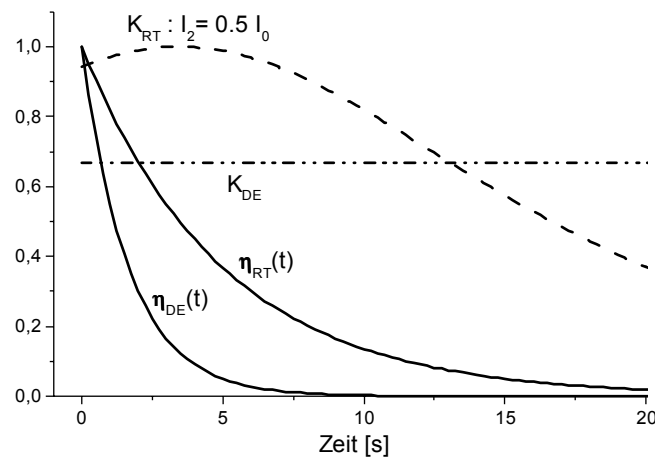
$$I_{ges} = I_1(t) + I_2(t) + K(I_1, I_2) \cdot \cos(\Delta\varphi + \delta_t) \quad (47)$$

Einzelsignale  $I_1$ ,  $I_2$  und des Kontrastes  $K$  dar. Zur Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  addiert sich zusätzlich ein zeitabhängiger Störterm  $\delta_t$ , welcher mechanisch induzierte Störungen oder Phasenstellfehler des Piezotranslators beschreibt.

Beim Echtzeitverfahren repräsentiert  $I_1(t)$  das gemäß  $I_1 = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$  relaxierende Hologrammsignal und  $I_2(t) = \gamma_t \cdot I_0$  das transmittierte Signal der Objektwelle. Der Proportionalitätsfaktor  $\gamma_t$  ist i.A. zeitabhängig aufgrund der Bleichung des BR-Filmes während der Detektion, was hier jedoch vernachlässigt wird. Bei der Doppelbelichtungstechnik repräsentieren  $I_1(t)$  und  $I_2(t)$  zwei relaxierende Hologrammsignale.

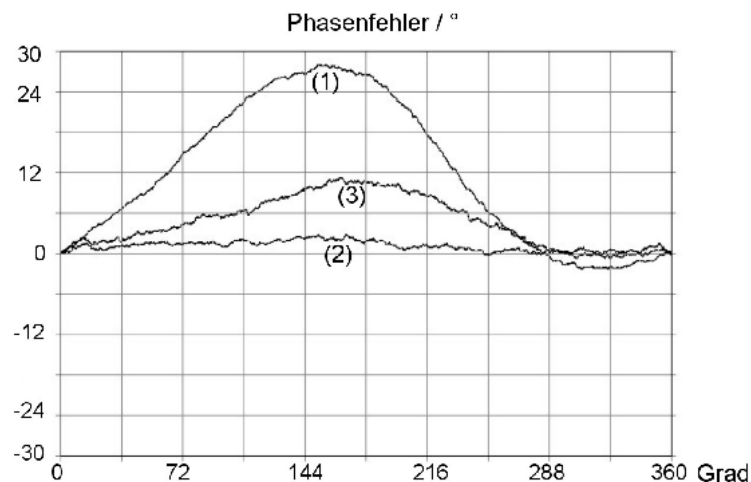
In Abbildung 51 sind die Zeitabhängigkeiten der Hologrammsignale und Kontrastfunktionen sowohl für das Echtzeit- (RT) als auch das Doppelbelichtungsverfahren (DE) dargestellt. Bei der Doppelbelichtung bleibt der Streifenkontrast  $K_{DE}$  nahezu konstant, da die Relaxation der beiden beitragenden Hologrammsignale zeitlich korreliert ist. Bei der Echtzeittechnik hängt die zeitliche Änderung des Streifenkontrastes  $K_{RT} = 2 \cdot (I_1 \cdot I_2)^{1/2} / (I_1 + I_2)$  dagegen von der Signalrelaxation des Referenzhologramms  $I_1(t)$  und der eingestellten Intensität  $I_2(t)$  der durch den BR-Film transmittierenden Objektwelle ab.

Die Relaxation des Hologrammsignals erfolgt beim Doppelbelichtungsverfahren  $\eta_{DE}(t)$  deutlich schneller als beim Echtzeitverfahren  $\eta_{RT}(t)$ . Dies liegt daran, dass beide Referenzstrahlen den Film beim Phasenschieben ausleuchten und dieser somit schneller durchbleicht.



**Abb.51** Zeitabhängigkeiten der normierten Hologrammsignale und des normierten Streifenkontrastes für das Doppelbelichtungs- und Echtzeitverfahren.

Inwieweit die in Abbildung 51 dargestellten Zeitabhängigkeiten Einfluss auf Phasenfehler bei den beiden Verfahren nehmen wird nachfolgend betrachtet. Es wurden jeweils fünf phasengeschobene Interferenzbilder detektiert und die auftretenden Phasenfehler errechnet. Diese sind in Abbildung 52 in Abhängigkeit einer vollen Phasenperiode von  $360^\circ$  dargestellt. Kurve (1) repräsentiert die auftretenden Phasenfehler beim Doppelbelichtungsverfahren. Die hohen Phasenfehler von fast  $30^\circ$  resultieren aus der starken Intensitätsabnahme während der Detektion.



**Abb.52** Phasenfehler in Abhängigkeit der Methoden. (1): Rohdaten Doppelbelichtung, (2): Intensitätskorrektur von (1) und (3): Echtzeit-Rohdaten



Aufgrund der analytischen Kenntnis der Hologrammsignalabnahme  $\eta_{DE}(t)$  können die Interferenzdaten von Kurve (1) intensitätskorrigiert werden. Dies führt nach erneuter Berechnung der Phasenfehler zu Kurve (2). Die dritte Kurve (3) zeigt die auftretenden Phasenfehler beim Echtzeitverfahren. Diese entstehen aus der geringeren Intensitätsabnahme während der Detektion und den mechanisch verursachten Phasenfehlern  $\delta_i$  (47).

Mit den ermittelten Phasenfehlern kann nun das Auflösungsvermögen des Interferometriesystems errechnet werden. Hierzu wurde zunächst der Abstand  $\lambda^*$  benachbarter Interferenzstreifen (48) bestimmt [89].

$$\lambda^* = \frac{\lambda_W}{2 \cdot \cos(\alpha)} \quad (48)$$

$\lambda_W$  repräsentiert die Schreibwellenlänge und  $\alpha$  den Öffnungswinkel zwischen der Filmnormalen und der Ausleuchtrichtung  $\mathbf{b}$  des Objektstrahles an. Bei  $\lambda_W = 532 \text{ nm}$  folgt mit  $\alpha = 18^\circ$  für  $\lambda^* = 279 \text{ nm}$  pro Streifenperiode. Mit (48) errechnet sich dann das Auflösungsvermögen  $A$  gemäß:

$$A = \lambda^* \cdot \frac{F}{360} \quad (49)$$

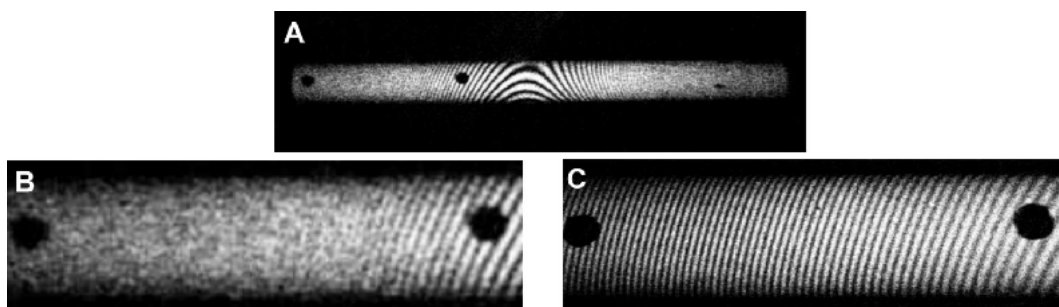
In Tabelle 17 ist für die in Abbildung 52 dargestellten Phasenfehler das Auflösungsvermögen  $A$  bestimmt worden.

<b>Tab.17 Auflösungsvermögen A in Abhängigkeit der Phasenfehler F</b>			
Phasenfehler F / °	30	12	2.5
Auflösung A	25 nm $\equiv \lambda / 20$	9 nm $\equiv \lambda / 60$	2 nm $\equiv \lambda / 260$

Als mittleres Auflösungsvermögen wird beim Phasenschiebverfahren ein Wert von  $\lambda/100$  angegeben [90]. Somit wird mit dem Interferometriesystem dieses nicht nur erreicht, sondern kann in günstigen Fällen auch überschritten werden. Diese Auflösungsgrenzen beziehen sich jedoch stets auch die relative Genauigkeit einer Verformung und nicht auf die absolute Messbarkeit, da zur Detektion stets eine volle Streifenperiode beim Phasenschieben durchlaufen werden muß [91]. Die minimale Messbarkeit entspricht dem Streifenabstand  $\lambda^*$  in Abhängigkeit des Öffnungswinkels  $\alpha$ . Mit  $\alpha$  im Bereich von  $18^\circ$  bis  $30^\circ$  errechnen sich daher minimal detektierbare Absolutverformungen von 279 nm bis 300 nm.

### 7.2.6 Vergrößerung der optischen Auflösung

Die maximale Größe der Absolutverformung in Beobachtungsrichtung wird über die Auflösung des CCD-Chips der verwendeten Kamera limitiert. Bedingt durch das Speckle-Rauschen [92] ergibt sich eine realistische Auflösung von 10 Pixeln pro Interferenzstreifen, wodurch mit dem verwendeten CCD-Array (1300x1028 Pixel) 130 horizontale und 102 vertikale Streifen auswertbar detektiert werden können. Die maximale Auslenkung um die vertikale Achse des Objektes beträgt somit  $130 \cdot \lambda^* = 36 \mu\text{m}$  und bezogen auf die horizontale Achse  $102 \cdot \lambda^* = 28 \mu\text{m}$ . Die weitaus höhere Auflösung im BR-Film (5000 l/mm) wird somit über das verwendete CCD-Array limitiert und stellt daher ein 'bottle-neck' im System dar. Eine Steigerung des Auflösungsvermögens ist jedoch durch Verwendung eines CCD-Arrays höherer Dimension oder durch die Verwendung eines Zoom-Objektives vor der Kamera realisierbar. Letzteres wurde im System umgesetzt. Bei Vergrößerung des Abbildungsmaßstabes wird dann eine optische Auflösungsverbesserung der Interferenzdaten erzielbar. Abbildung 53 zeigt drei Interferogramme eines verformten Ventilschaftes. (A) repräsentiert den vollständigen Ventilschaft bei einer eingestellten Objektivbrennweite von 25 mm. Bei der parabelförmigen Auslenkung verdichten sich die Interferenzstreifen so stark, dass sie in den äußeren Bereichen nicht mehr getrennt detektiert werden können. (B) verdeutlicht durch digitale Vergrößerung von (A) diesen Effekt. In (C) wurde die Brennweite des Kameraobjektives auf 100 mm Brennweite nachgeregelt, wodurch die Streifen wieder getrennt erscheinen. Durch diese Abbildungsvergrößerung ist es möglich mit dem System gezielt Bereiche des Objektes zu untersuchen und die Auflösung nachträglich anzupassen. Die zentrale Auslenkung des Ventils betrug im betrachteten Fall  $35 \mu\text{m}$ , was einer Gesamtstreifenzahl von 250 entlang des Ventilschaftes entspricht.



**Abb.53** Die Auslenkung des Ventilschaftes ist zu groß für eine vollständige Auswertung, da die Interferenzstreifendichte zu hoch für das verwendete CCD-Array ist. (A): vollständige Darstellung, (B): digitale Vergrößerung eines Bereiches von (A), (C): optische Abbildungsvergrößerung des markierten Bereiches von (B).

## 8 Holografische Prüfung keramischer Werkstoffe

### 8.1 Einleitung

Unter Verwendung des entwickelten Interferometrie-Systems werden nachfolgend zerstörungsfreie Prüftechniken an keramischen Bauteilen dargestellt. Keramische Werkstoffe gehören zu den Prüfobjekten, welche zerstörungsfrei als kaum zu untersuchen gelten [93,94]. Bei der häufig genutzten Ultraschallprüfung führt die Werkstoff bedingte Vielzahl innerer Phasengrenzen zu einer deutlichen Beeinträchtigung bei der Signalauswertung. Mit der röntgen-tomographischen Feinfokusanalyse werden in Einzelfällen zwar hinreichende Auflösungen erzielt, doch ist die Methode zu zeit- und kostenintensiv, um größere Stückzahlen zu prüfen. Für eine zerstörungsfreie Qualitätssicherung von Bauteilen hoher Stückzahl ist die holografische Interferometrie dann sinnvoll einsetzbar, wenn teure Verbrauchsmaterialien wegfallen. Hochauflösende und nahezu beliebig oft ( $\sim 10^6$ ) wiederverwendbare BR-Filme bieten hier geeignete Voraussetzungen.

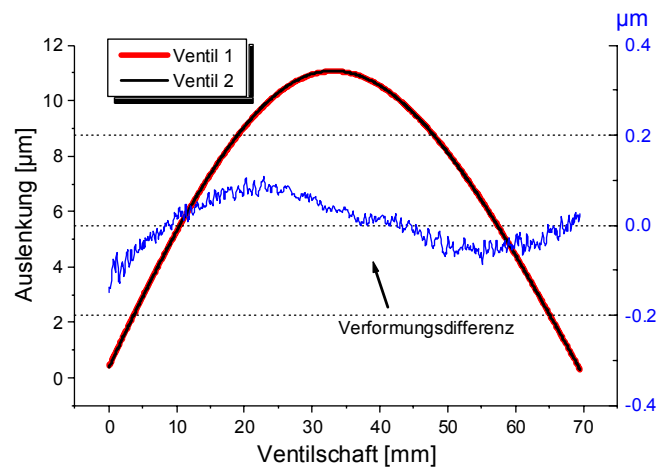
Zu Prüfzwecken sind von einem Hersteller keramische Motorventile aus Silizium-Nitrid, verschiedene Dünnschicht-Substrate aus Aluminiumoxid (Rubalit) und endoprothetische Hüftkugelhüpfköpfe, ebenfalls aus Aluminiumoxid, gefertigt und zur Verfügung gestellt worden.

Anhand dieser wird nachfolgend die Funktionsfähigkeit des Systems hinsichtlich der erzielbaren Auflösung und der limitierenden Faktoren untersucht.

### 8.2 Untersuchungsmethoden

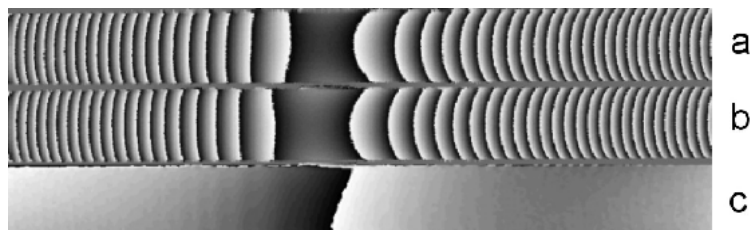
Für die Fehlerauswertung anhand von Verformungsdaten der holografischen Interferometrie existieren verschiedene Methoden zur Untersuchung von globalen und lokalen Fehlern.

Zur Ermittlung von globalen Fehlern wird in der Regel ein Verformungsvergleich des gesamten Prüflings oder eines Teilbereiches durchgeführt. Die auftretenden Verformungsunterschiede können dann auf Materialeigenschaften zurückgeführt werden. Abbildung 54 zeigt zwei Verformungsprofile von Ventilschäften. Zusätzlich ist die berechnete Differenz beider Kurven dargestellt (blau). Die maximale Verformungsabweichung beträgt im betrachteten Fall 240 Nanometer.



**Abb.54** Parabelförmige Verformungsprofile von zwei Ventilschäften. Die blaue Kurve repräsentiert die berechnete Verformungsdifferenz anhand der Topografien.

Eine Möglichkeit lokale Fehler zu ermitteln, stellt die Methode der Phasendifferenzverteilung dar. Hierzu werden die Phasenverteilungen (Kap.7) von zwei Messungen voneinander subtrahiert. Das Differenzbild ermöglicht dann die lokale Zuordnung von Verformungsunterschieden [95]. Abbildung 55 zeigt das Entstehen einer solchen Phasendifferenz.

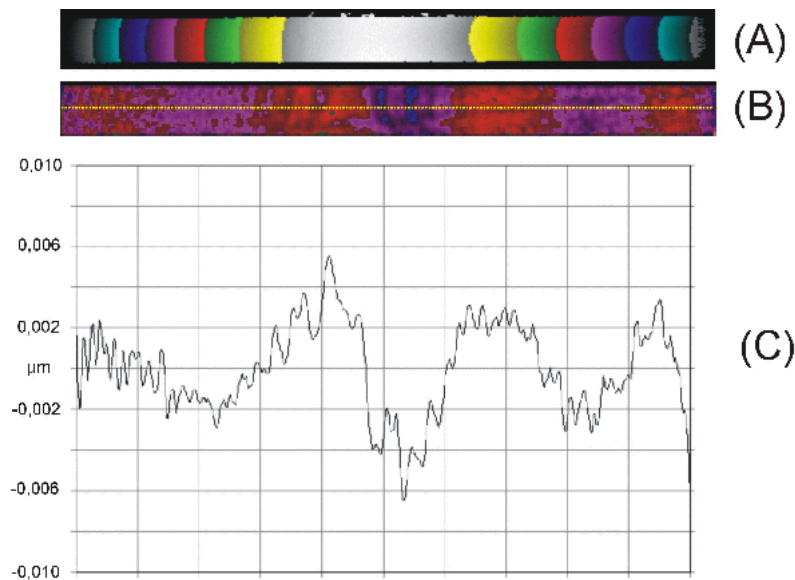


**Abb.55** (c): Phasenverteilungsdifferenz der beiden errechneten Phasenverteilungen (a) und (b).

Die Phasenverteilungen (a) und (b) wurden zur Bildung der Phasendifferenz (c) voneinander subtrahiert. Die Topografieberechnung der Phasenverteilung (c) ermöglicht dann das Aufsuchen von lokalen Abweichungen beider Verformungen.

Eine weitere Methode zur Untersuchung von lokalen Fehlern, stellt die Topografie-kompensation dar. Hierbei wird die Verformung gemäß der Topografie durch ein Polynom n-ten Grades approximiert und von dieser subtrahiert. Die verbleibenden Abweichungen der Polynom-Approximation von der relativen Gesamtverformung werden als langwellige

Restwellen sichtbar (Abb.56). Diesen Restwellen überlagert sind die bei der Auswertung verbliebenen, nicht kompensierbaren kurzwelligen Phasenfehler (C). Lokale Inhomogenitäten können hierdurch ab einer Amplitude von wenigen Nanometern detektiert werden. Weitere Details dieser Methoden sind der Literatur zu entnehmen. [96]



**Abb.56** (A): Topografie einer Ventilverformung; (B): Topografiekomensation von (A) durch eine Polynom 7. Grades; (C): Restwellendarstellung der Differenz der Polynomapproximation.

### 8.3 Keramische Motorventile aus Siliziumnitrid

Siliziumnitridkeramik-Werkstoffe eignen sich ideal zur Herstellung mechanisch belasteter Bauteile, insbesondere für motorspezifische Anwendungen. Sie zeigen eine extrem hohe Festigkeit, eine hohe Risszähigkeit und eine hervorragende Verschleißfestigkeit. Ferner besitzen sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine niedrige Wärmeausdehnung. Für die Untersuchung keramischer Motorventile aus Siliziumnitrid (Abb.57) wurden sowohl als fehlerfrei klassifizierte Standard-Ventile, als auch



**Abb.57** Keramische Motorventile aus Siliziumnitrid( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Schaftdicke: 6mm, Länge: 10 cm.

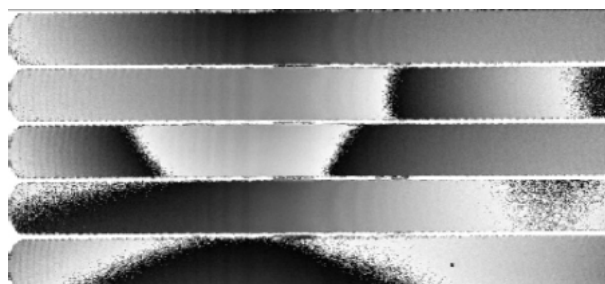
fehlerhafte Ausführungen zu Verfügung gestellt. Eine Fehlerklassifizierung wurde mit der Röntgenfeinfokusanalyse seitens des Herstellers durchgeführt.

Bei den fehlerhaften Ventilen wurden Eisenspanpartikel im Größenbereich von 0.4 bis 0.6  $\mu\text{m}$  zur Herstellung ins Grünteil eingebracht, welche nach dem Sinterungsprozess zu Eisensilizideinschlüssen im Größenbereich von 0.1 bis 1 mm führten. Zusätzlich wurden einige Ventile lokale angeritzt. Die als fehlerfrei klassifizierten Ventile wurden mit den fehlerhaften durch Analyse der globalen und lokalen Verformungsabweichungen verglichen.

### 8.3.1 Reproduzierbarkeit der induzierten Verformung

Für die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Ventile wurde die in Kapitel 7 bereits beschriebene Belastungsvorrichtung verwendet. Vor Durchführung der Messungen bestand jedoch die Notwendigkeit, die Reproduzierbarkeit der mechanisch induzierten Auslenkung zu prüfen. Diese definiert dann die Fehlergrenze, ab welcher eine Abweichung eindeutig dem Ventil und nicht der Unsicherheit der Belastungsvorrichtung zugeordnet werden kann. Zur Untersuchung wurde ein fehlerfreies Ventil 20 mal neu eingespannt und die Verformung nach Kraftinduzierung gemessen. Durch Verwendung der Methode der Phasendifferenzverteilung konnten die Verformungsabweichungen zwischen den Einzelmessungen ermittelt werden. Abbildung 58 zeigt exemplarisch fünf Phasendifferenzen aus dieser Messreihe.

Als maximale Abweichung zwischen den Einzelmessungen ergab sich eine Differenz von 500 Nanometern, d.h. für vergleichende Messungen zwischen den Ventilen muß der Fehler zur eindeutigen Zuordnung mindestens eine Abweichung in dieser Größenordnung verursachen.

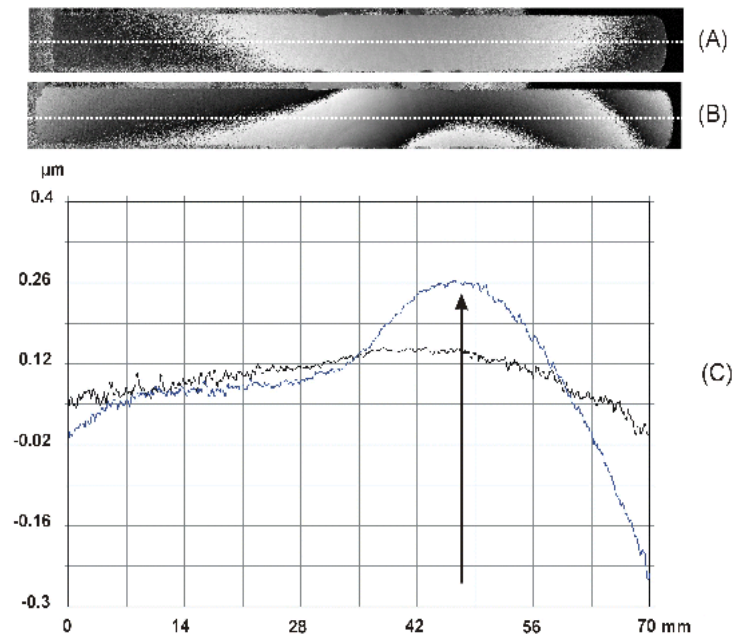


**Abb.58** Phasendifferenzen der Reproduzierbarkeitsmessung.

### 8.3.2 Vergleichsmessungen der Ventile

Für die Vergleichsmessungen der Ventile wurde mit der Belastungsvorrichtung (Kap.7) eine Referenzkraft von 300 N und als Zusatzkraft 30 N eingestellt. Die hierdurch maximal resultierende Verformung der Ventile betrug 12  $\mu\text{m}$ .

Im Rahmen dieser Messungen konnte nur bei einigen fehlerhaften Ventile eine signifikante Abweichung detektiert werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 59A-C zwei Phasendifferenzen von Verformungsmessungen.



**Abb.59** (C) Berechnete Verformung gemäß der Phasendifferenzen (A) und (B). Schwarz Kurve: zwei fehlerfreie Ventile; blaue Kurve: fehlerfreies und Ventil mit Kerbe.

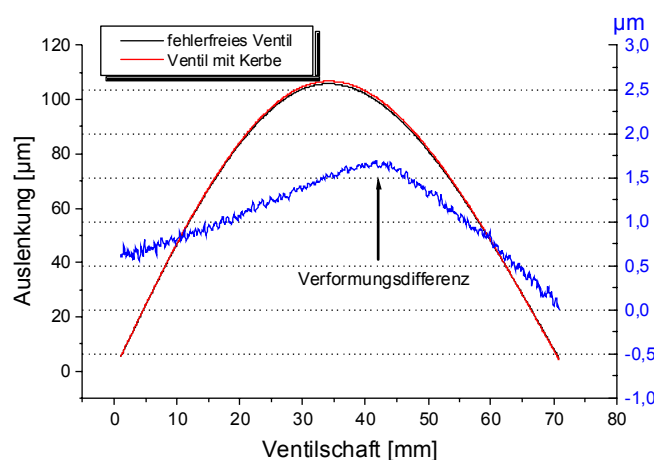
(A) repräsentiert die Phasendifferenz zwischen zwei fehlerfreien Ventilen und (B) die zwischen einem fehlerfreien und der fehlerhaften Ausführung mit einer Kerbe. In Bild (C) sind die Verformungsprofile für beide Phasenverteilungen dargestellt. Die schwarze Kurve repräsentiert die Phasendifferenz von (A). Anhand dieser wurde eine maximale Verformungsdifferenz von 150 Nanometern berechnet. Eine deutlich größere Abweichung von 450 nm (blaue Kurve) resultierte aus der Phasenverteilung (B). Der lokale Verlauf (Pfeil) korrelierte dabei sehr gut mit der Position der Kerbe. Eine eindeutige Zuordnung konnte jedoch nicht bedingungslos erfolgen, da die Bewertung der Belastungsvorrichtung ein Überschreiten der Fehlergrenze von 500 nm erfordert. Bezogen auf die Gesamtauslenkung von 12  $\mu\text{m}$  bedeutet dies eine Verformungsabweichung in der Größenordnung von 5%. Um die prozentual geforderte Abweichung abzusenken, wurden nachfolgend Messungen mit deutlich größeren Auslenkung durchgeführt.

### 8.3.3. Verformungsmessungen mit temporärem ‘Phase-Unwrapping’

Die maximal auswertbare Verformungsgröße mit dem verwendeten CCD-Array der Kamera beträgt  $35\mu\text{m}$ , d.h. ca.  $18\mu\text{m}$  bei zentrierter Auslenkung (Kap.7). Zur Betrachtung größerer Auslenkungen muß daher entweder durch Verwendung des Zoom-Objektives ein lokaler Bereich betrachtet, oder eine sukzessive Aufaddierung von Einzelmessungen durchgeführt werden ‘temporal phase-unwrapping’ [97].

Unter Verwendung dieser Methode wurde nachfolgend bei einer Grundlast von 300 Newton(N) das Ventil sukzessive ausgelenkt, wobei für jede Einzelmessung eine Zusatzlast von 30 N induziert wurde. Nach zehn Durchgängen betrug die Endlast dann 600 N. Zwischen den Einzelmessungen mußte der BR-Film für die Neuaufnahme mittels der verwendeten Blitzlampen gelöscht werden.

Zur Ermittlung der Gesamtverformung wurden die gemessenen Einzelverformungen aufaddiert. Die maximal resultierende Gesamtverformung betrug hierbei  $101\mu\text{m}$ , was einer Anzahl von 725 Interferenzstreifen entspricht. In Abbildung 61 sind die parabelförmigen Auslenkungen eines fehlerfreien und des Ventils mit Kerbe dargestellt. Zusätzlich ist die Verformungsdifferenz eingetragen (blau Kurve). Aus dieser ergibt sich eine maximale Abweichung von  $1.75\mu\text{m}$ , was bezogen auf die Gesamtverformung einer Größenordnung von 1.7% entspricht. Aufgrund der Größenordnung der Verformungsdifferenz und des lokalen Verlaufes kann im Rahmen der Messgenauigkeit der Fehler eindeutig zugeordnet werden.



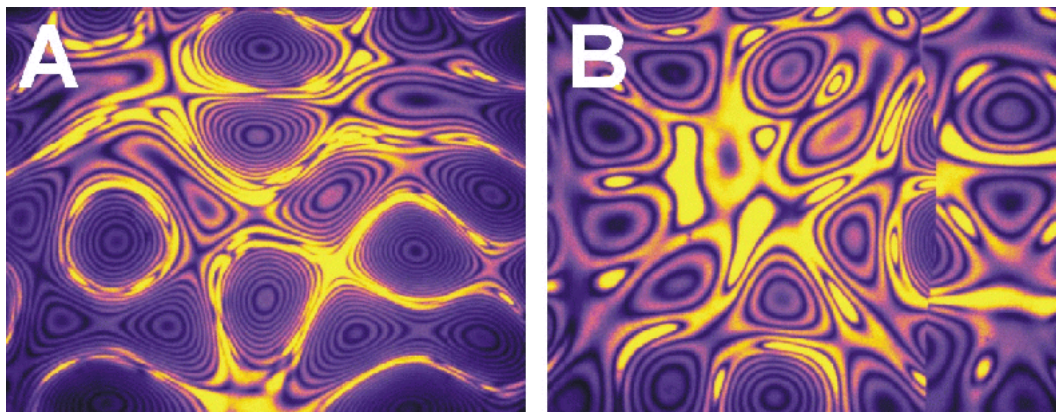
**Abb.60** Vergleich der Verformungen eines fehlerfreien (schwarz) und des fehlerhaften Ventils (rot). Die blaue Kurve repräsentiert die Differenz der Verformung.



#### 8.4 Schwingungsanalyse an dünnen Rubalit-Platten

Rubalit ist eine Aluminiumoxidkeramik. Durch hervorragende Eigenschaften wie niedrige Dichte, hohe Korrosions- und Verschleißfestigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit und einer sehr guten elektrischen Isolation finden diese Substrate einen breiten Einsatz in der Hybridindustrie zur Herstellung von elektrischen Bauelementen und der Leistungselektronik.

Neben der in Kapitel 7 bereits dargestellten Wärme-induzierten Verformungsanalyse wurden diese Platten auch einer Schwingungsanalyse unterzogen. In Kopplung mit einem Piezoschallgeber wurden diese Platten in Schwingung versetzt. Das Auffinden einer Resonanz geschah durch Verwendung der Echtzeittechnik (Kap.3) und die spätere Darstellung dieser durch die Zeitmittelungstechnik. Anhand der beiden Interferogramme (Abb.61A,B) kann das Potential der Schwingungsanalyse zur Untersuchung lokaler Inhomogenitäten veranschaulicht werden.



**Abb.61** Zeitmittelaufnahmen dünner Keramiksubstrate bei 14.68 kHz (8x11 cm, d=0.63 mm). (A): Intaktes Substrat; (B): Substrat nach lokalem Thermoschock

Abbildung 61(A) zeigt die Resonanzschwingung des Keramiksubstrates vor und (B) nach Induzieren eines lokalen Thermoschocks. Deutlich sind in (B) die Verstimmung der Resonanz und die Unstetigkeiten in der Streifenstruktur zu erkennen. Beide Kriterien deuten auf einen Riß im Keramik-Substrat hin. Dieser war äußerlich nicht erkennbar und führte erst bei mechanischer Beanspruchung zum Bruch der Platte entlang dieser Kante.

### 8.5 Hüftkugelköpfe aus Aluminiumoxid-Keramik

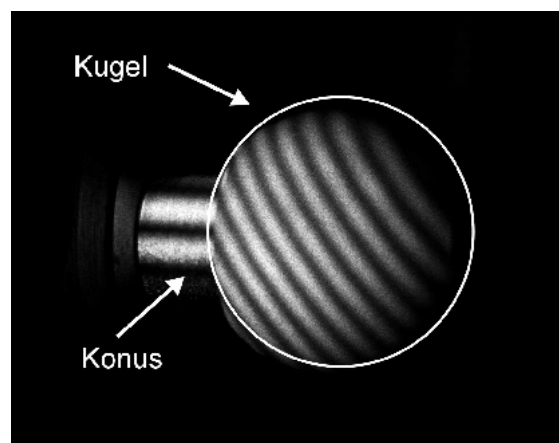
Als dritte Anwendung wurden endoprothetische Hüftkugeln untersucht (Abb.62). Bei diesen ebenfalls aus einer Aluminiumoxid-Keramik gefertigten Paßteilen wurden nicht die Materialfehler, sondern deren Positionsfestigkeit nach Aufdrücken auf einen passend gefertigten Titankonus betrachtet.



**Abb.62** Endoprothetische Hüftkugelköpfe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik

In einer vom Hersteller zur Verfügung gestellten Belastungsvorrichtung konnten die Konusse mit aufgedrückter Kugel eingespannt werden. Ziel der Untersuchung war die Bewertung der Positionsstabilität der Kugel nach erfolgter Stoßanregung.

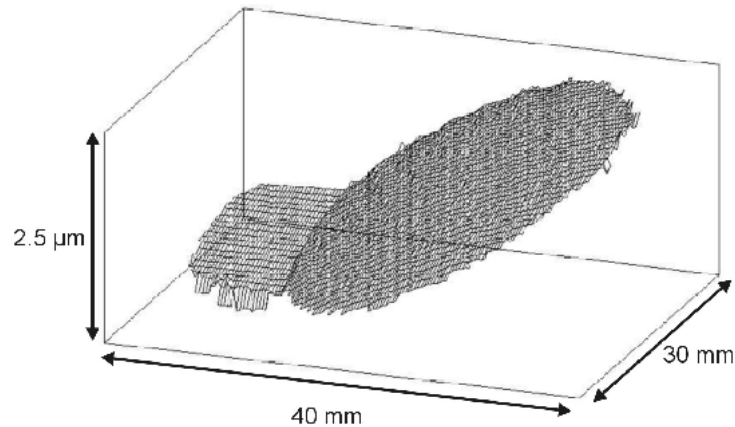
Abbildung 63 zeigt ein entstandenes Interferogramm. Die Orientierung und die Streifendichte der Kugel unterscheiden sich deutlich von der des Konus, woraus auf eine Relativbewegung beider Komponenten geschlossen werden muß.



**Abb.63** Hüftkugelkopf nach mechanischem Stoß.

Die gemessene relative Verrückung des Kugelkopfes auf dem Konus ist sowohl für die horizontale und als auch vertikale Richtung berechnet worden. Diese betrug für die horizontale  $0.88 \mu\text{m}$  und für die vertikale Richtung  $2.1 \mu\text{m}$ . Messungen mit weiteren Kugeln lieferten vergleichbare Resultate.

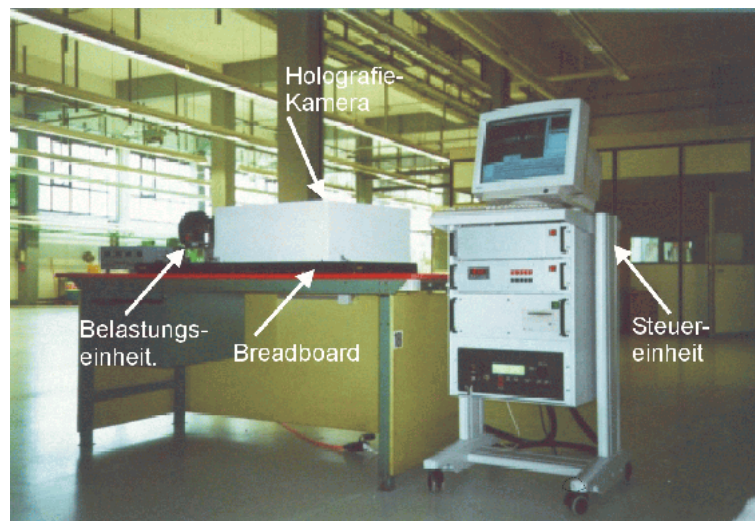
Abbildung 64 zeigt eine 3-dimensionale Darstellung der Oberflächenlageänderung gemäß Abbildung 63.



**Abb.64 Lageversatz der Hüftkugel gegen den Konus.**

### 8.6 Erprobung des Systems in industrieller Umgebung

Die bisher beschriebenen Untersuchungsmethoden und durchgeführten Messungen fanden stets unter Laborbedingungen, d.h auf mindestens passiv gedämpften Laser-Tischen statt. Hierdurch wurden ideale Rahmenbedingungen realisiert, welche zur Charakterisierung des Systems eine notwendige Voraussetzung darstellten. Während der Hologrammaufzeichnung waren mechanische Stabilitäten zwischen dem Prüfobjekt und dem Meßsystem in der Größenordnung von 100 nm gefordert. Für den Einsatz des Systems unter industriellen Bedingungen liegt hierin die maßgebend zu realisierende Voraussetzung. Darüber hinaus können veränderte Temperaturbedingungen [37] und ein erhöhtes Staubaufkommen zur Beeinflussung der Aufnahmen führen. Beim Projektpartner, der CeramTec AG, konnte eine Erprobung des Systems unter den dort vorherrschenden Umgebungsbedingungen (30°C, rF=50%) realisiert werden. In Abbildung 65 ist der gewählte Standort für das Meßsystem in einer der Produktionshallen dargestellt. Das Interferometrie-System befand sich in ca. 15 Meter Entfernung zu benachbarten Grünteilbearbeitungsanlagen. Die geforderte mechanische Stabilisierung zwischen der Belastungseinheit und dem Interferometriesystem erfolgte durch Fixierung auf ein Breadboard und wurde durch das interferometrische Echtzeitverfahren kontrolliert.



**Abb.65** Das entwickelte Interferometrie-System wurde in einer der Produktionshallen der CeramTec AG, Werk Plochingen, aufgestellt und verschiedene Messungen durchgeführt.

Die Durchführung der Messungen erfolgte weitestgehend routiniert. Die höhere Umgebungstemperatur von 30°C (20°C im Labor) führte jedoch zu einer schnelleren Relaxierung des Hologramms im Film, so daß durch längere Detektionszeiten der CCD-Kamera das schwächere Signal kompensiert werden mußte. Das daraus resultierende schlechtere SNR führte zu größeren Phasenfehlern und daher zu einer geringeren relativen Auflösung von maximal  $\lambda/30$  (Kap.7).

### 8.7 Zusammenfassung

Anhand der Messmethoden zur Untersuchung keramischer Werkstoffe auf global und lokal auftretende Fehler ergab sich, dass zum Teil sehr hohe Anforderungen an die Belastungsvorrichtungen zu stellen sind. Reproduzierbarkeitsfehler bei der mechanisch induzierten Belastung limitierten empfindlich die Genauigkeit und Auflösung der Messungen. Bei der Prüfung keramischer Motorventile resultierte eine globale Messungenauigkeit von 500 Nanometern. Fehlerhafte Ventile zeigten zum Teil auch Abweichungen in der lokalen Verformung, doch lagen diese stets innerhalb der ermittelten Messunsicherheit von 500 nm. Durch sukzessiv erzielte größere Auslenkungen 'temporal phase-unwrapping' konnten signifikante Abweichungen in der globalen Verformung zugeordnet werden. Die Methode war jedoch zeitintensiver und fehleranfälliger. Bei den geprüften Rubalitplatten zeigte die

---

Schwingungsanalyse nach thermisch induziertem Schock Resonanzverstimmungen und Unstetigkeiten in der Streifenstruktur, welche auf eine Rißstruktur im Substrat hinwiesen [98]. Die holografische Interferometrie lieferte in dem entwickelten System eine hinreichende Auflösungen zur Fehlerbewertung. Diese konnten jedoch aufgrund der bestehenden Reproduzierbarkeitsfehler nicht zur Fehleranalyse ausgeschöpft werden. Eine zusätzliche Erschwerung resultierte aus den zu geringen lokalen Abweichungen, welche als signifikanter erwartet wurden. Eine differenzierte Bewertung der zerstörungsfreien Prüfung von massiven keramischen Werkstoffe wird somit erst nach weiteren Verbesserungsschritten der Belastungsvorrichtungen zu geben sein.

## 9 Gepulste Interferometrie

### 9.1 Motivation

Das entwickelte und beschriebene Interferometriesystem verwendet zur Aufzeichnung von Hologrammen einen cw-Laser, wodurch hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität zwischen dem Prüfling und dem System während der Aufnahmezeit von einigen Sekunden bis Minuten gestellt werden (Kap.7). Während der Aufnahme ist mindestens eine Stabilität in der Größenordnung von  $\lambda/4$  gefordert [90]. Bei Reflexionshologrammen entsprechend  $\lambda/8$ , was bei der Schreibwellenlänge von 532 nm einer mechanischen Stabilität von ca. 70 Nanometern entspricht. Unter industriellen Produktionsbedingungen ist dies schwer zu realisieren und bedarf daher spezieller Rahmenbedingungen (Kap.8). Bei der häufig angewandten Doppelbelichtungstechnik werden daher mehrere Verfahren zur Kompensation von Translations- und Rotationsbewegungen des Prüfobjektes vorgeschlagen [99].

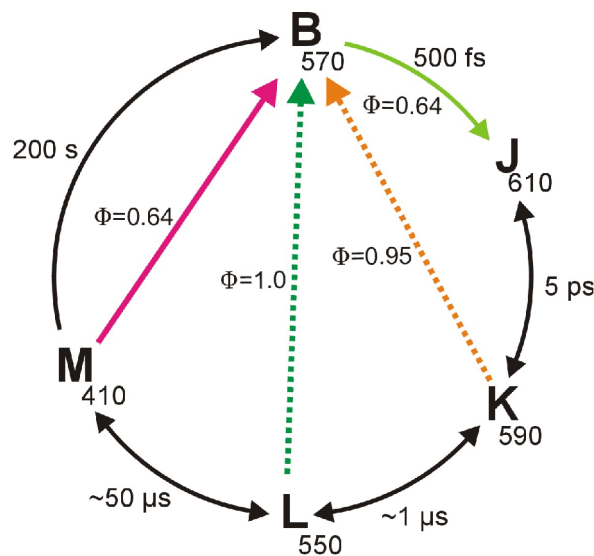
Die gebräuchlichste und auch sicherste Methode zur Vermeidung unerwünschter Relativbewegungen besteht jedoch in der Verwendung von PulsLasern [100,101]. Insbesondere der Ruby-PulsLaser wird seit Mitte der 80er Jahre zur Hologrammaufzeichnung und Materialprüfung eingesetzt. Durch Verwendung von Ruby-Doppelpulssystemen mit Pulsabständen im Bereich von Mikrosekunden sind bei Pulslängen von 15 Nanosekunden Hologrammaufnahmen unter nahezu beliebigen Umgebungsparametern möglich, d.h. bei vernachlässigbaren Objektbewegungen auf der Zeitskala des Pulsabstandes.

Neben dem bereits entwickelten Interferometrie-System zur Materialprüfung wird daher im folgenden die Einsatzmöglichkeit von PulsLasern zur Hologrammaufzeichnung mit BR-Filmen untersucht. Für den Schreibvorgang wird als Lichtquelle ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit Pulslängen von 3 Nanosekunden und einer maximalen Energie von 1.6 J/cm<sup>2</sup> pro Puls verwendet (Coherent, Infinity 40-100).

Analog zu Kapitel 4 wird der nutzbare Dynamikumfang von BR-Filmen bei gepulster Anregung untersucht und dieser mit der cw-Anregung verglichen. Als Ausblick wird die Anwendung der gepulsten Interferometrie anhand einer Doppelbelichtungsaufnahme eines schwingenden Substrates beschrieben und das Potential der Verwendung von BR-Filmen diskutiert.

## 9.2 Die frühen Intermediate im Photozyklus von BR

Die Photochemie von Bakteriorhodopsin wurde bisher stets auf einer Millisekunden- bis Sekunden-Zeitskala betrachtet (Kap.4). Auf dieser bestand keine Notwendigkeit, die Populationen der frühen und kurzlebigen Intermediate J, K und L im Photozyklus zu berücksichtigen. Bei Verwendung von Lasern mit hohen Pulsenergien und Pulslängen im  $\mu\text{s}$  bis ps-Bereich können diese Intermediate jedoch nicht mehr vernachlässigt werden.



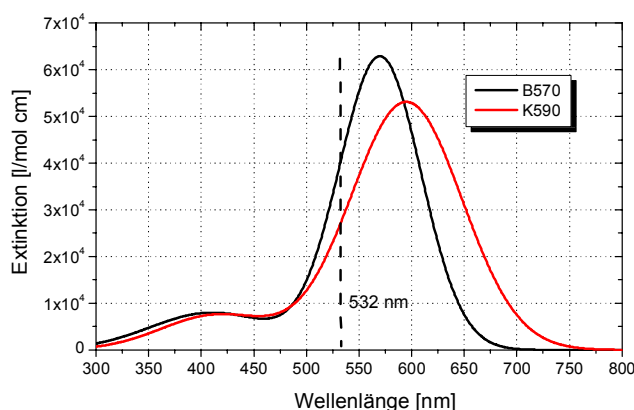
**Abb.66** Photozyklus zur Verdeutlichung der frühen Intermediate J, K und L. Die Intermediate nach M sind vernachlässigt. Die farbigen Pfeile markieren photochemische und schwarze die thermischen Schritte. Zusätzlich sind die Lebensdauern und Quanteneffizienzen eingetragen.

Abbildung 66 zeigt den Photozyklus aus Kapitel 2, in welchem die frühen Intermediate J, K und L hervorgehoben und die Intermediate nach M vernachlässigt wurden. Sowohl das frühe K-Intermediat als auch das L-Intermediat ermöglichen eine photochemische Rückisomerisierung zum B-Intermediat, da sich die Absorptionsspektren der Photointermediate überschneiden (Abb.67). In Abhängigkeit der Pulslänge und Energie kommt es daher zu photochemisch relevanten Unterbrechungen des Photozyklusses. Der erste photochemische Schritt von B nach J erfolgt in der sehr kurzen Zeit von 500 Femtosekunden. Die Lebensdauer von J wird mit 5 ps angegeben [102]. Der Übergang von K nach L ist mit einer Mikrosekunde deutlich langsamer. Bezogen auf die verwendete Pulslänge von 3 Nanosekunden ist daher eine Population von L bereits vernachlässigbar. Dagegen führt die kurze Übergangszeit von B nach K mit wenigen Pikosekunden dazu, dass in Abhängigkeit der K-Population eine photochemische

Rückisomerisierung auftritt. Für den Fall eines Photonenüberschusses, d.h. einer im Verhältnis zur BR-Konzentration großen Photonenanzahl, wird sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Intermediaten B und K in Abhängigkeit deren Extinktionen, Konzentrationen und Quanteneffizienzen einstellen. Die theoretisch maximale Population von K bei Einzelpulsanregung ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (50).

$$\varepsilon_B(\lambda) \cdot C_B \cdot \Phi_B = \varepsilon_K(\lambda) \cdot C_K \cdot \Phi_K \quad (50)$$

Mit den molaren Extinktionen  $\varepsilon_B=62700 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $\varepsilon_K=52100 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [14] und den Quanteneffizienzen  $\Phi_B=0.64$  und  $\Phi_K=0.95$  [103,104] folgt mit der Nebenbedingung  $C_B+C_K=1$  für die maximale K-Population  $C_K=44.5\%$ . Findet nach der Pulsanregung keine weitere Photochemie mehr statt, repräsentiert dieser wert die Obergrenze zur photoinduzierbaren Bleichung, d.h. der maximal erzielbaren M-Population, da die Akkumulation des K-Intermediates sich durch thermische Übergänge auf M überträgt. In Abbildung 67 sind die Spektren der beiden Photointermediate B570 und K590 dargestellt. Anhand der gestrichelten Linie bei 532 nm zeigt sich die nicht trennbare Photochemie beider Intermediate.

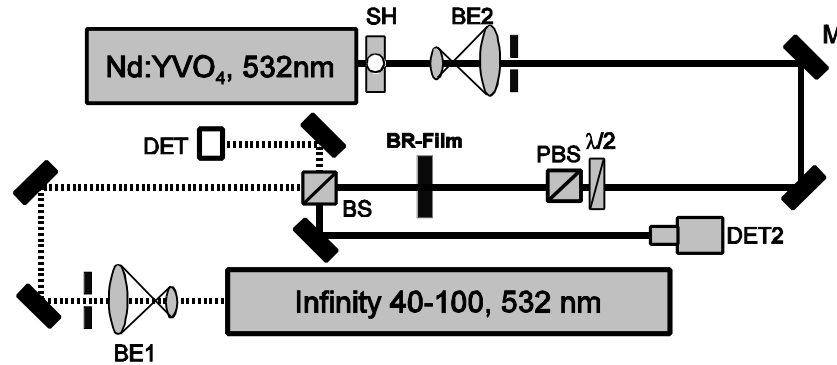


**Abb.67 Spektren der beiden Photointermediate B570 und K590**  
nach Varo und Lanyi[105]. Die gestrichelte Linie markiert die  
Position der Wellenlänge 532 nm in beiden Banden.

### 9.3 Gepulste photochemisch induzierte Bleichung

Mit dem nachfolgend skizzierten optischen Aufbau (Abb.68) wurde die photochemische Bleichung in Abhängigkeit der Pulsenergie des verwendeten Nd:YAG -Lasers (Infinity 40-100) untersucht.





**Abb.68** Schematischer Aufbau zur Untersuchung der photochemischen Bleichung mit dem frequenzverdoppelten Nd:YAG Puls laser.

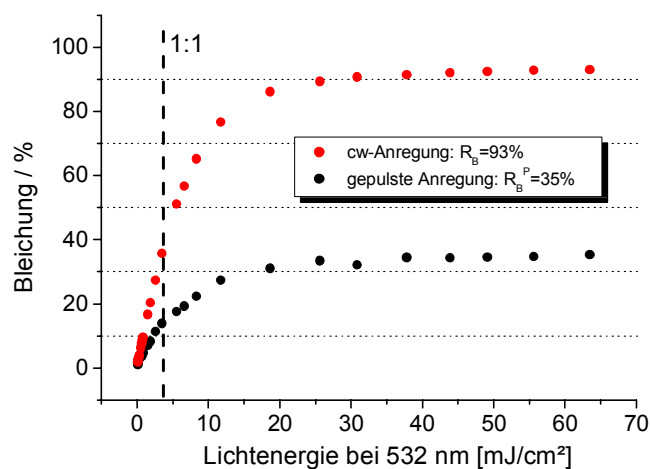
Der emittierte Puls besaß nach Austritt einen Durchmesser von 5.5 mm. Durch weitere Aufweitung mit BE1 und anschließende Filterung des inneren Bereiches durch Verwendung einer Irisblende mit freier Apertur von 1 cm<sup>2</sup>, konnte nahezu ein 'Flat-Top'-Intensitätsprofil erzielt werden. Mit dem Strahlteiler BS wurde ein Teil der Pulsenergie zur Messung an einem pyroelektrischen Detektor (Coherent, LM10i) ausgekoppelt.

Die Bestimmung des Bleichgrades erfolgte durch Messung der transmittierten Intensität der 532 nm-Linie des Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers an der Photodiode (DET2).

Die Intensität wurde zur Vermeidung relevanter Photochemie mit der Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ ) und dem polarisierenden Strahlteiler (PBS) auf 1  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  abgeschwächt und die zeitliche Verzögerung der Intensitätsmessung auf 50 Millisekunden nach Pulsanregung eingestellt. Die induzierte Bleichung  $R_B^P$  errechnete sich mit (51)

$$R_B^P = 1 - \frac{OD_{\text{gebleicht}}}{OD_{\text{ungebleicht}}} = 1 - \frac{\log(I_1/I_0)}{\log(I_2/I_0)} \quad (51)$$

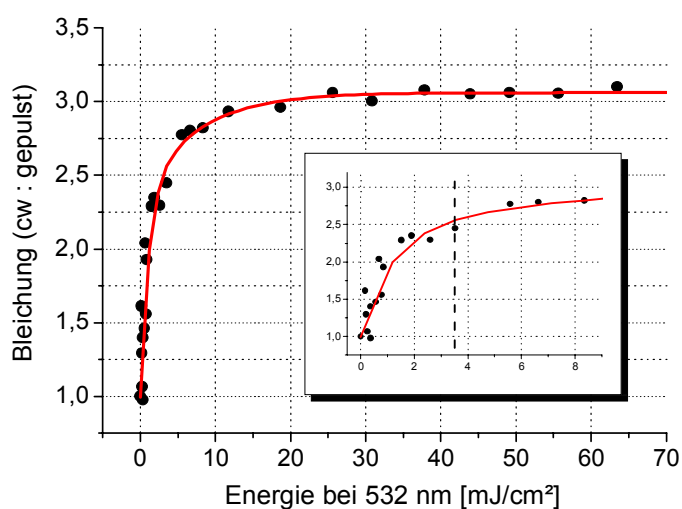
$I_0$  entsprach der Intensität vor dem Film (1  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ),  $I_1$  der transmittierten Intensität nach und  $I_2$  der vor der Bleichung. Die Reflexionsverluste an den Glasflächen des BR-Films wurden zusätzlich berücksichtigt. In Abbildung 69 sind die photochemischen Bleichgrade in Abhängigkeit der Energie für die gepulste und cw-Anregung dargestellt. Die gepulste Bleichung geschah durch Einzelpulsanregung und bei der cw-Bleichung wurde die Energie durch Variation der Leistung bezogen auf das feste Zeitfenster  $t=1\text{s}$  eingestellt.



**Abb.69 Vergleich der photochemisch induzierten Bleichung bei gepulster und cw-Anregung.** BR-Film mit  $OD_{570}=1.9$ , Pulslänge 3 Nanosekunden, Zeitfenster(cw)  $t=1s$ .

In beiden Fällen zeigte sich ein typischer Sättigungsverlauf für hohe Energien ( $E > 20 \text{ mJ/cm}^2$ ). Bei der gepulsten Anregung konnte jedoch nur ein Bleichgrad von 35% mit einem Puls erzielt werden. Im cw-Fall betrug dieser bei gleicher Energie 93%. Die gestrichelte Linie in Abbildung 69 markiert ein Photonen-BR-Verhältnis von 1:1.

Zum Vergleich der Bleichgrade von cw- und gepulster Anregung ist in Abbildung 70 das Verhältnis dieser in Abhängigkeit der Energie bei 532 nm aufgetragen.

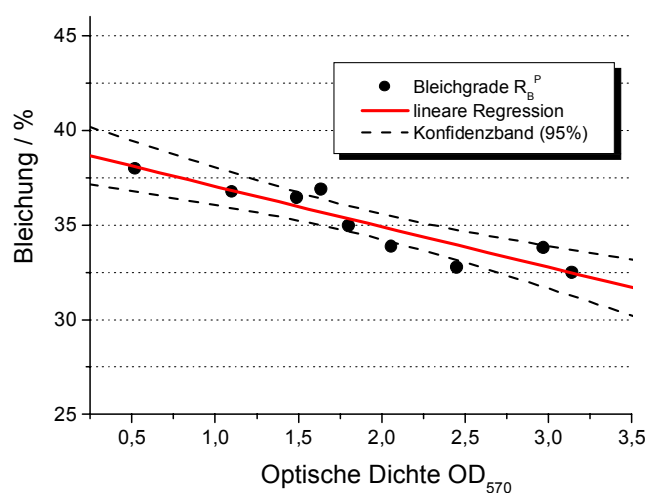


**Abb.70** Verhältnis der Bleichgrade in Abhängigkeit der Energie.

Für hohe Pulsenergien ( $E > 20 \text{ mJ/cm}^2$ ) stellte sich ein maximales Verhältnis der Bleichgrade (cw:gepulst) von 3.1 ein. Für kleine Pulsenergien zeigte sich die erwartete zunehmende Übereinstimmung beider Bleichgrade, da die Wahrscheinlichkeit der photochemischen Rückisomerisierung von K zu B unterhalb des markierten Photonen-BR-Verhältnisses von 1:1 deutlich abnimmt (vergrößerte Darstellung).

#### 9.4 Einfluss der optischen Dichte

Es konnte bisher gezeigt werden, dass in Abhängigkeit der Pulsenergie sich ein Gleichgewicht zwischen dem B- und dem K-Intermediat einstellt und die maximale Bleichung mit der Population von K korreliert. Inwieweit dabei die Ausgangskonzentration des B-Intermediates gemäß der optischen Dichte von Relevanz ist, wurde durch Messung des maximalen Bleichgrades  $R_B^P$  in Abhängigkeit in optischen Dichte untersucht. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 71 dargestellt. Da die Messpunkte eine große Streuung aufwiesen, wurde zusätzlich eine Regressionsgrade der Meßpunkte (rot) und der Konfidenzbereich zur 95-prozentigen Übereinstimmung markiert (gestrichelt).



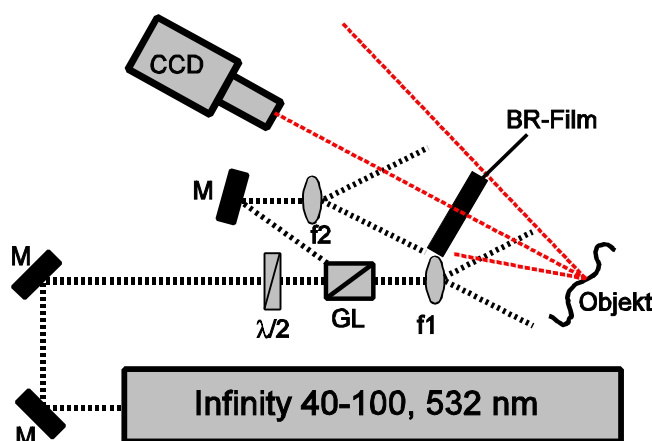
**Abb.71** Maximale Bleichgrade  $R_B^P$  in Abhängigkeit der optischen Dichte bei gepulster Anregung. Rot: lineare Regression der Meßpunkte; Gestrichelt: Konfidenzbereich (95%).

Der maximale Bleichgrad  $R_B^P$  nahm in Abhängigkeit der optischen Dichte bei gepulster Anregung leicht ab, was darauf zurückzuführen ist, dass bei den verwendeten Pulsenergien von  $E > 20 \text{ mJ/cm}^2$  irreversible photochemische und thermische Prozesse im Filmmedium die

Messbarkeit stören [106,107]. Unter Berücksichtigung des Konfidenzbereiches (Abb.71) ist ein maximal erzielbarer Bleichgrad von 40% zu erwarten. Das mit der Gleichgewichtsbedingung (50) ermittelte Limit lag bei 44.5%. Im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung des schwer zu ermittelnden Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_K$  und der Quanteneffizienz  $\Phi_K$  des K-Intermediates kann von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden. Der maximal gemessene Bleichgrad mit dem BR-Film der  $OD_{570}=0.5$  betrug 38%.

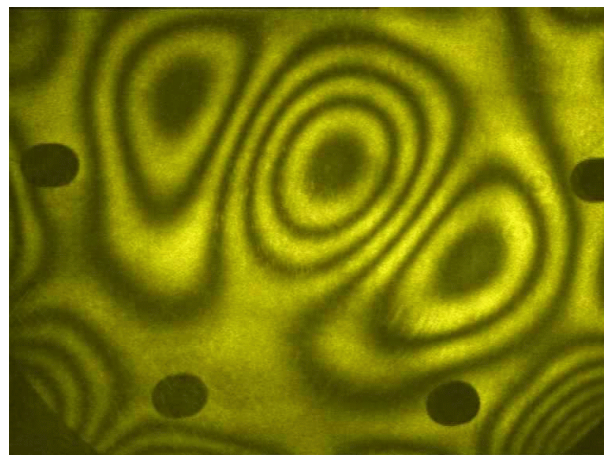
### 9.5 Doppelbelichtungsverfahren bei Schwingungen

Unter Berücksichtigung der photochemischen Bleichbarkeit von BR-Filmen bei gepulster Anregung, wird nachfolgend ein Beispiel zur Hologrammaufzeichnung dargestellt. Eine runde Aluminiumplatte der Dicke  $d=2$  mm mit einem Durchmesser von 9 cm wurde durch Kopplung mit einem Piezoschallgeber in Resonanz versetzt. Die Resonanzfrequenz betrug 15.85 kHz. Ist die Pulsdauer klein gegenüber der Schwingungsdauer, kann eine Hologramm-aufzeichnung zu jedem beliebigen Zustand des schwingenden Objektes erfolgen. In Abbildung 72 ist ein schematischer Aufbau zur gepulsten Holografie dargestellt. Die Pulse des Infinity-Lasersystems erfuhren eine Aufteilung zur Realisierung des Referenz- und Objektpulses durch Verwendung einer Kombination aus Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ ) und Glan-Laser Polarisator (GL).



**Abb.72** Schematischer Aufbau zur Aufzeichnung von Pulshologrammen in Reflexion. Zum Auslesen wird die CCD-Kamera auf den Puls synchronisiert.

Der durch den GL transmittierte Puls mit p-Polarisation wurde zur Ausleuchtung des Objektes durch die konkave Linse  $f_1$  aufgeweitet. Der Referenzpuls besaß aufgrund der reflektiven Auskopplung an GL s-Polarisation und wurde zur rückseitigen Ausleuchtung des BR-Filmes mit  $f_2$  aufgeweitet. Für die Aufzeichnung des Reflexionshologrammes mußten die Weglängen der Teil-‘Strahlen’ bezogen auf die Kohärenzlänge der Pulse angepasst werden. Sowohl die Triggerung der Einzelpulse als auch die notwendig getriggerte Detektion mit der CCD-Kamera (Hamamatsu C4274, 1280x1024 Pixel) wurde von einem Steuerrechner übernommen. Das Teilungsverhältnis  $E_{\text{OBJ}}:E_{\text{REF}}$  an GL wurde auf 90:10 eingestellt. Die Interferogrammaufnahme der schwingenden Aluminiumplatte erfolgte unter Verwendung des Doppelbelichtungsverfahrens. Abbildung 73 zeigt das Interferogramm einer Schwingungsaufnahme durch zwei Einzelpulse. Die Ausgangs-Pulsenergie betrug  $1 \text{ J/cm}^2$  und die Repetitionsrate der Pulse wurde auf 20 Hz eingestellt. Am BR-Film besaß der aufgeweitete Referenzpuls eine Energie von  $1 \text{ mJ/cm}^2$  und der Objektpuls von  $10 \text{ µJ/cm}^2$ .



**Abb.73** Doppelpulsinterferogramm einer schwingenden Aluminiumplatte. Resonanzfrequenz 15.85 kHz.

## 9.6 Zusammenfassung

Zur Realisierung der gepulsten Hologrammaufzeichnung bestand analog zum cw-Fall die Notwendigkeit den nutzbaren Dynamikumfang durch Messung des erzielbaren Bleichgrades  $R_B^p$  in Abhängigkeit der Pulsenergie zu bestimmen. Die Pulslänge des verwendeten Lasersystems (Infinity 40-100) betrug 3 Nanosekunden. Der maximale Bleichgrad trotz Photonenüberschuss

betrug jedoch nur 38%. Eine Erklärung hierfür lieferte das frühe und kurzlebige Intermediate K im Photozyklus von BR, welches bei hohen Pulsenergien und Pulslängen im Nanosekunden-Bereich eine signifikante photochemische Rückisomerisierung zum Ausgangsintermediat B verursachte und hierdurch den nutzbaren Dynamikumfang bei Einzelpulsanregung reduzierte.

Niedrige Pulsenergien ( $E=1..100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) ermöglichten im Vergleich einen höheren relativen Bleichgrad bezogen auf die Photonenzahl, doch lag die Lichtmenge bereits an der unteren Schwelle zur Hologrammaufzeichnung (Kap.5).

Eine Optimierung der gepulsten Aufzeichnung mit BR-Filmen ist jedoch erzielbar, wenn bei gleichen Energien Pulsauern von wenigen Mikrosekunden Verwendung finden. Die hierbei geringere Photonenrate führt zu einer reduzierten K-Photochemie und somit zu höheren Bleichgraden bei Einzelpulsanregung [108].

---

## 10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Integration des Biomaterials Bakteriorhodopsin (BR) in ein technisches System realisiert und mit diesem die holografische Interferometrie zur zerstörungsfreien Materialprüfung genutzt. Der hierbei verfolgte Integrationsprozess gliederte sich in folgende Schritte: *Biomaterial* → *Biokomponente* → *Biosystem*

Das Biomaterial Bakteriorhodopsin wurde zur Herstellung von optisch reversibel adressierbaren Aufzeichnungsmodulen (Biokomponente) in eine Polymermatrix eingebettet. Zur Optimierung der im Biosystem genutzten holografischen Aufzeichnung bestand die Notwendigkeit, den Einfluss der photochemischen Materialparameter zu untersuchen, d.h. die Sensitivität und den Dynamikumfang.

Die Optimierung der holografischen Aufzeichnung erfolgte durch Vergleich von möglichen Belichtungsgeometrien sowie durch Variation der Intensitäten und Polarisationen der am Aufzeichnungsprozess beteiligten Schreibstrahlen. Unter den möglichen Aufnahmegeometrien lieferte die Reflexionsanordnung die geeignetste Voraussetzung zur Realisierung eines kompakten Systems. Basierend auf dieser konnte durch Vergleich von Hologramm- und phasenkonjugierten Signalen eine signifikante Verbesserung der Hologrammeffizienz bei einseitig geringen Aufzeichnungsintensitäten erzielt werden, welche eine typische Problemstellung der holografischen Interferometrie bei diffus reflektierenden Prüfkörpern darstellt. Unter Berücksichtigung dieser Optimierungsschritte wurde die Strahlfaltung des (Bio-)systems festgelegt und eine optimale Nutzung der BR-Filme durch Möglichkeiten zur Einstellung der Polarisationen und Intensitäten realisiert.

Die notwendige mechanische Stabilisierung zur Hologrammaufzeichnung erfolgte durch Anfertigung eines Basismoduls aus Aluminium-Sandguß, auf welchem sämtliche Komponenten fixiert wurden. Die Messung von sowohl statischen als auch dynamischen Verformungen der Prüfkörper erfolgte durch Integration verschiedener Interferometriemethoden. Hierzu gehörten das Doppelbelichtungs-, das Echtzeit- und das Zeitmittelungsverfahren. Durch die ergänzende Nutzung der Phasenschiebetechnik konnten mit dem System Absolutverformungen im Bereich von 0.25 bis 35 µm mit der maximalen Auflösung von wenigen Nanometern ( $\lambda/100$ ) realisiert werden. Als Anwendung erfolgte die zerstörungsfreie Prüfung keramischer Werkstoffe, welche mit dem System auch unter industriellen Bedingungen erfolgreich erprobt werden konnte.

### **1) Die photochemischen Materialparameter**

Voraussetzend für die Verwendung von BR-Filmen zur Hologrammaufzeichnung war die Optimierung der photochemischen Materialparameter. Hierzu zählten maßgeblich die Sensitivität und der nutzbare Dynamikumfang der Filme. Die durch Verwendung der D96N-Mutante von BR und einer relativen Feuchte von 75% im Filmmedium erfolgte Sensitivierung, ermöglichte unabhängig von der optischen Dichte (OD) die Nutzung des vollen Dynamikumfangs und eine Reduzierung der benötigten Lichtmenge für definierte Bleichgrade. Zur analytischen Beschreibung der Kinetik der photochemisch induzierbaren Absorptionsänderung im Film, wurde der Photozyklus von BR auf ein Zweizustandsmodell (ZZM) reduziert. Dieses enthielt nur die beiden zeitdominierenden Intermediate B und M. Auf der Basis des ZZMs kann mit angepassten photochemischen Raten, welche die zeitdynamischen Konzentrationsänderungen der beteiligten Intermediate berücksichtigen, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerischen Daten erzielt werden. Hierin bestand der erste wesentliche Schritt zur Optimierung und späteren Definition des Arbeitspunktes einer holografischen Aufzeichnung.

### **2) Arbeitspunkte von Reflexionshologrammen**

Die Zielsetzung zur Optimierung der Hologrammaufzeichnung in Reflexionsgeometrie bestand in der Maximierung der Beugungseffizienz und der Festlegung des damit verbundenen Arbeitspunktes. Als zu variierende Parameter wurden sowohl die Aufzeichnungsintensitäten als auch die Polarisierungen der Schreibstrahlen berücksichtigt. Das bei kolinearen Polarisierungen entstehende Intensitätsgitter zeigte durchweg höhere Beugungseffizienzen als das Polarisationsgitter, welches mit orthogonalen Polarisierungen geschrieben wurde.

Da bei der holografischen Interferometrie einseitig geringe Aufzeichnungsintensitäten aufgrund der diffusen Reflexion am Prüfobjekt resultierten, mußte zusätzlich der Einfluss geringer Objektintensitäten untersucht werden. Die dabei deutlich geringeren Beugungseffizienzen als bei gleichen Schreibintensitäten führten dazu, dass das Streulicht am BR-Film die gleiche Größenordnung besaß wie das zu detektierende Hologrammsignal. Bei Verwendung von Polarisationsgittern mit anschließender Polarisationsfilterung konnte jedoch das Streulicht am Film unterdrückt und hierdurch ein hervorragendes Signal-Rauschverhältnis (SNR) von bis zu dB=40 erzielt werden.



### 3) Optische Phasenkonjugation

Durch numerische Simulationen von Reflexionsgittern mit ungleichen Schreibintensität wurde gezeigt, dass sich der Bereich der maximalen Modulationen des holografischen Gitters zu der Seite der geringeren Aufzeichnungsintensität im Film verschiebt. Bei Verwendung von Polarisationsgittern resultierte hierdurch eine zusätzliche Asymmetrie der Anisotropie im Film. Durch Anwendung der optischen Phasenkonjugation in einer 4-Wellen Mischanordnung erfuhr - in Übereinstimmung mit der Simulation - das Hologrammsignal (HS) bei Polarisationsgittern eine umso stärkere Absorption als das phasenkonjugierte Signal (PC), desto mehr sich die Schreibintensitäten unterschieden. Bei einem Verhältnis von 1:20 führte dies zu einem 23-fach stärkerem PC-Signal. Bei Intensitätsgittern resultierte dagegen keine signifikante Abhängigkeit. Die optische Phasenkonjugation ermöglichte daher eine deutliche Optimierung zur Hologrammeffizienz, wenn einseitig geringe Aufzeichnungsintensitäten zu geringen Beugungseffizienzen führen und zur Streulichtunterdrückung Polarisationsgitter Verwendung finden.

### 4) Entwicklung des Interferometriesystems

Unter Berücksichtigung der durchgeführten Optimierungsschritte zur Hologrammaufzeichnung wurden BR-Filme mit einer freien Apertur von 90 x 90 mm im entwickelten Interferometriesystem verwendet. Die große Apertur der Filme war notwendig, um die Aufzeichnung von Hologramminformationen ohne abbildende Linsen zwischen dem Prüfobjekt und dem BR-Film zu realisieren. Erst hierdurch wurde die hohe Auflösung von 5000 Linien/mm potentiell nutzbar und eine optische Auflösungsverbesserung nicht limitiert.

Für die zerstörungsfreie Materialprüfung wurden verschiedene Interferometrietekniken implementiert: das Doppelbelichtungsverfahren zur Untersuchung von statischen Verformungszuständen, die Zeitmittelungstechnik zur Schwingungsanalyse und das Echtzeitverfahren zur Analyse von zeitdynamischen Prozessen. Die zusätzliche Realisierung der Phasenschiebetechnik ermöglichte die Messung vorzeichensensitiver Absolutverformungen im Bereich von 0.25 bis 35  $\mu\text{m}$  mit einer maximalen Auflösung von wenigen Nanometern ( $\lambda/100$ ). Die Steuerung sämtlicher Aufzeichnungs- und Auswertefunktionen erfolgte durch eine an das System angepaßte Software. Die Tauglichkeit des Systems unter industriellen Bedingungen konnte beim Projektpartner, der CeramTec AG, erfolgreich demonstriert werden.

### **5) Holografische Prüfung keramischer Werkstoffe**

Mit dem Interferometrie-System wurden verschiedene keramische Werkstoffe durch Untersuchung auf globale und lokale Fehlern einer zerstörungsfreien Prüfung unterzogen. Zur Verfügung standen keramische Motorventile aus Siliziumnitrid, großflächige Keramiksubstrate aus Aluminiumoxid (Rubalit) und ebenfalls auf einer Aluminiumoxidkeramik basierende endoprothetische Hüftgelenkkugeln.

Die erzielbaren Auflösungen des Systems ermöglichten auf der einen Seite eine zerstörungsfreie Prüfung, auf der anderen Seite resultierten jedoch durch sehr hohe Anforderungen an die Belastungsvorrichtungen Limitierungen in der Fehlerzuordnung. Am Beispiel der keramischen Motorventile führten wegen der hohen wirkenden Kräfte, lastinduzierte Verformungen der Prüflingsaufnahme zu einer Messunsicherheit in der Größenordnung von 500 Nanometern bei der Reproduzierbarkeit von Messungen. Die fehlerbedingten Verformungsabweichungen der Bauteile zeigten zudem eher globale als lokale Auswirkungen, worin eine zusätzliche Erschwerung der Fehleranalyse resultierte.

Bei den Rubalitplatten konnten durch Schwingungsanalyse Rißbildungen im Substrat aufgezeigt und bei den Hüftgelenkkugeln erfolgreich deren Lagestabilität nach Aufdrücken auf Titankonusse untersucht werden.

### **6) Gepulste Interferometrie**

Die gepulste Interferometrie stellt ein wichtiges Instrument zur Materialprüfung unter industriellen Bedingungen dar, wenn hinreichende mechanische Stabilisierungen der Prüfobjekte nicht realisiert werden können. Das verwendete Laser-System (Infinity 40-100) lieferte bei einer Pulslänge von 3 Nanosekunden maximal  $1.6 \text{ J/cm}^2$  pro Puls bei 532 nm. Der hiermit verbundene Photonenüberschuss im Vergleich zur BR-Konzentration im Film führte jedoch bei Einzelpulsanregung nur zu einem maximalen Bleichgrad von 38%. Verantwortlich hierfür ist das frühe und kurzlebige K-Intermediat im Photozyklus, welches bei hohen Pulsenergien eine signifikante Rückisomerisierung zum Ausgangszustand B verursacht.

Als Anwendungsbeispiel zur gepulsten Interferometrie mit BR-Filmen wurde eine Schwingungsanalyse realisiert. Mit der im Vergleich zur Schwingungsdauer von  $60 \mu\text{s}$  kurzen Belichtungszeit pro Puls, konnte diese mit dem Doppelbelichtungsverfahren umgesetzt werden.

---

## Resümee

Die Integration des Biomaterials Bakteriorhodopsin in ein technisches System zur interferometrischen Materialprüfung wurde erfolgreich umgesetzt und Auflösungen bei der Verformungsanalyse von wenigen Nanometern realisiert, was die Grenze des physikalisch machbaren darstellt.

Im Vergleich zu industriell bereits etablierten Speckle-Interferometriesystem, wo direkt auf den CCD-Chip ohne transientes Medium abgebildet wird, bedeutet dies eine Verbesserung der Auflösung um mindestens eine Größenordnung. Die noch verbliebenen ‘bottle-necks’ im System betreffen maßgeblich die Schnittstelle BR-Film↔CCD-Kamera. Das hochauflösende CCD-Modul mit 1300x1028 Pixeln ermöglichte Verformungsmessungen bis zu 35 µm, limitierte zugleich aber den Datendurchsatz auf maximal 12 Bilder pro Sekunde, wodurch die Echtzeitfähigkeit des Systems deutlich eingeschränkt wurde. Mögliche Optimierungsansätze betreffen jedoch nicht allein die limitierenden Eigenschaften des Kameramoduls, sondern auch die eher geringen Beugungseffizienzen, wodurch längere Detektionszeiten oder höhere Lichtleistungen gefordert waren. Darüber hinaus sind weitere Verbesserungen bei Verwendung von PulsLasern denkbar, da hiermit die geforderte hohe mechanische Stabilität während der Hologrammaufnahme drastisch reduziert und der Bereich der Untersuchungsmethoden zusätzlich auf sehr schnelle Prozesse (Wärmeausbreitung, aperiodische Bewegungen) erweitert werden könnte.

Konkrete Anwendung des hier entwickelten Gerätes ist bei “Nischenanwendungen” zu sehen, wo sehr hohe Auflösungen zur Fehlerprüfung größerer Produktionsserien von ‘high-tech’-Bauteilen benötigt werden. Keramische Werkstoffe zählen zu dieser Gruppe. Die hierfür geforderte Reversibilität und Langzeitstabilität des Aufzeichnungsmaterials in Kombination mit der im Vergleich zu anderen reversiblen Materialien hohen Sensitivität und Dynamik, kennzeichnet die Attraktivität von BR-Filmen zur optischen Informationsverarbeitung und war Ausgangspunkt zur erstmalig demonstrierten Systemintegration des biologischen Materials Bakteriorhodopsin.

---

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Luecke, H.T. Richter, J.K. Lanyi  
Proton transfer pathways in bacteriorhodopsin at 2.3 angstrom resolution.  
*Science* 5371 280 (1998) 1934-1937
- [2] H. Luecke, B. Schobert, H.T. Richter, J.P. Cartailler, J.K. Lanyi  
Structural Changes in Bacteriorhodopsin During Ion Transport at 2 Angstrom Resolution.  
*Science* 286 (1999) 255-260
- [3] G. Wagner  
Halobakterien: Vordringen in Biotische Grenzbereiche  
*Biologie in unserer Zeit* 9 (1979) 171-179
- [4] D. Oesterhelt, J. Tittor  
Two pumps, one principle: light-driven ion transport in halobacteria  
*Trends Biochem. Sci.* 14 (1989) 57-61
- [5] U. Haupts, J. Tittor, D. Oesterhelt  
Closing in on bacteriorhodopsin: Progress in understanding the molecule  
*Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 28 (1999) 367-399
- [6] J.K. Lanyi  
Understanding Structure and Function in Light-Driven Proton Pump Bacteriorhodopsin  
*J. Struct. Biol.* 124 (1998) 164-178
- [7] D. Oesterhelt  
Light energy transformation in halobacteria - a second path to the nature of photosynthesis  
*Nova Acta Leopold* 55 (1982) 21-38
- [8] W.A. Havelka, R. Henderson, D. Oesterhelt  
Three dimensional structure of halorhodopsin at 7 D resolution  
*J. Mol. Biol.* 247 (1995) 726-738
- [9] D. Oesterhelt  
Structure and Function of Halorhodopsin  
*Israel J. Chem.* 35 (1995) 475-494
- [10] W. Zhang, A. Brooun, M.M. Müller, M. Alam  
The primary structure of Archaeon Halobacterium salinarum blue light receptor sensory rhodopsin II and its transducer  
*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 93 (1996) 8230-8235

- 
- [11] K.J. Hellingwerf, W.D. Hoff, W. Crielgaard  
Photobiology of microorganisms: how photosensors catch a photon to initialize signalling  
*Mol. Microbiol.* 21 (1996) 683-693
- [12] D.L. Worcester, R.G. Miller, P.J. Bryant  
Atomic force microscopy of purple membranes  
*J. Microsc.* 152 (1988) 817-821
- [13] R. Henderson, P.N.T. Unwin  
Three dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy  
*Nature* 257 (1975) 28-32
- [14] N. Hampp  
Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories  
*Chem. Rev.* 100 5 (2000) 1755-1776
- [15] H. Luecke, H.T. Richter, J.K. Lanyi  
Proton transfer pathways in bacteriorhodopsin at 2.3D resolution  
*Science* 280 5371 (1998) 1934-1937
- [16] H. Houjou, Y. Inoue, M. Skaurai  
Physical Origin of the Opsin Shift of Bacteriorhodopsin. Comprehensive Analysis Based on Medium Effect Theory of Absorption Spectra  
*J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4459-4470
- [17] D. Oesterhelt, C. Bräuchle, N. Hampp  
Bacteriorhodopsin: a biological material for information processing  
*Q. Rev. Biophys.* 24 4 (1991) 425-478
- [18] R.R. Birge  
Photolysis and molecular electronic applications of the rhodopsins  
*Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 683-733
- [19] G. Varo, J.K. Lanyi  
Pathways of rise and decay of the M photointermediate(s) of bacteriorhodopsin  
*Biochemistry* 29 (1990) 2241-2250
- [20] M. Braiman, R. Mathies  
Resonance Raman spectra of bacteriorhodopsin's primary photoproduct: Evidence for a distorted 13-cis retinal chromophore.  
*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 79 (1982) 403-407
- [21] N. Vsevolodov  
Biomolecular Electronics: An Introduction via Photosensitive Proteins  
Birkhäuser Boston (1998)

- 
- [22] R. Govindjee, S.P. Balashov, T.G. Erbre  
Quantum efficiency of the photochemical cycle of bacteriorhodopsin  
*Biophys. J.* 58 (1990) 597-608
- [23] J. Tittor, D. Oesterhelt  
The quantum yield of bacteriorhodopsin  
*FEBS. Lett.* 263 2 (1990) 269-273
- [24] J.K. Delaney, P.K. Schmidt, T.L. Brack, G.H. Atkinson  
Photochemistry of K-590 in the Room-Temperature Bacteriorhodopsin Photocycle  
*J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10827-10834
- [25] J.G. Hu, B.Q. Sun, M. Bizounok, M.E. Hatcher, J.C. Lansing, J. Raap, P.J.E. Verdegem, J. Lugtenburg, R.G. Griffin, J. Herzfeld  
Early and Late M Intermediates in Bacteriorhodopsin Photocycle: A Solid-State NMR Study  
*Biochemistry* 37 (1998) 8088-8096
- [26] G. Hind, J.D. Mills  
Photodesilantion by membranes containing bacteriorhodopsin  
A. Gnanam, S. Krishnaswamy J.S. Kahn:  
*Proc.Int. Symp. Biol.Appl. Sol. Energy* Madras: Macmillian Co. India Ltd.(1980) 175
- [27] H.W. Trissl  
Primary electrogenic processes in bacteriorhodopsin probed by photoelectric measurements with capacitive metal electrodes.  
*Biochem. Biophys. Acta* 806 (1985) 124-135
- [28] K. Singh, S.R. Caplan  
The purple membrane and solar energy conversion  
*Trends Biochem. Sci.* 5 (1980) 62-64
- [29] F.T. Hong  
The bacteriorhodopsin model membrane system as a prototype molecular computing element.  
*BioSystems* 19 (1986) 223-236
- [30] N. Hampp, M. Sanio, K. Anderle  
High Resolution direct view display based on the biological photochromic material bacteriorhodopsin  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3636 (1999) 40-47
- [31] R.B. Gross, K.C. Izgi, R.R. Birge  
Holographic Thin Films, Spatial Light Modulator and Optical Associative Memories Based on Bacteriorhodopsin.  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1662 (1992) 1-11

- 
- [32] R. Thoma, N. Hampp  
Bacteriorhodopsin-Films as Spatial Light Modulator for Nonlinear Optical Filtering  
*Opt. Lett.* 16 (1991) 651-653
- [33] R. Thoma, N. Hampp  
Real-time holographic correlation of two Video Signals by Using Bacteriorhodopsin Films  
*Opt. Lett.* 17 (1992) 1158-1160
- [34] N. Hampp, R. Thoma, D. Oesterheld and C. Bräuchle  
Biological Photochrome Bacteriorhodopsin and its Genetic Variant Aps96->Asn as Media for Optical Pattern Recognition  
*Appl. Opt.* 31 (1992) 1834-1841
- [35] T. Renner, N. Hampp  
Bacteriorhodopsin-Films for Dynamic Time Averaging Interferometry  
*Opt. Commun.* 96 (1993) 142-149
- [36] S.P. Balashov, F.F. Litvin  
Photochemical Conversions of Bacteriorhodopsin  
*Biophysics* 26 (1981) 566-581
- [37] M. Tsuda, R. Govindjee, T.G. Erbre  
Effects of pressure and temperature on the M410 intermediate of the bacteriorhodopsin photocycle. Implications for the phase transition of the purple membrane  
*Biophys. J.* 44 (1983) 249-254
- [38] V. Balogh-Nair, K. Nakanishi  
Synthetic Analogs of Retinal, Bacteriorhodopsin, and Bovine Rhodopsin  
*Methods in Enzymology, Academic Press* 88 (1982) 64 496-506
- [39] A. Seitz, N. Hampp  
Kinetic Optimization of Bacteriorhodopsin Films for Holographic Interferometry  
*Phys. Chem. B* 104 30 (2000) 7183-7192
- [40] H.J. Coufal, D. Psaltis, G.T. Sincerbox  
Holographic Data Storage  
Springer-Verlag Berlin (2000 )
- [41] A.F. Fercher, R. Torge  
Aperturinflüsse in der Hologramm-Interferometrie  
*Optik* 30 5 (1970) 521-526

- 
- [42] R. Thoma, N. Hampp  
Adaptive bacteriorhodopsin-based holographic correlator for speed measurement of randomly moving three dimensional objects  
*Opt. Lett.* 19 (1994) 1364-1366
- [43] P. Hariharan  
Holographic recording materials: recent developments  
*Opt. Eng.* 19 5 (1980) 636-641
- [44] R.K. Erf  
Holographic Non-destructiv Testing  
Academic Press New York (1974)
- [45] P.K. Rastogi  
Holographic Interferometry  
Springer Verlag Berlin (1994)
- [46] P. Hariharan  
Optical Holography: Principles, techniques and applications  
Campbridge Univerity Press (1996)
- [47] S. Ellingsrud, G.O. Rosvold  
Analysis of Data-based TV-holography System used to Measure Small Vibration Amplitudes  
*J. Opt. Soc. Am. A* 9 (1992) 237-251
- [48] G. Wernicke, W. Osten  
Holografische Interferometrie: Grundlagen, Methoden und Ihre Anwendung in der Festkörpermechanik  
Physik Verlag Weinheim (1982)
- [49] T. Kreis  
Methoden zur Auswertung holografischer Interferenzmuster: ein Vergleich  
*Laser Optoelektr.* 21 (1989) 54-61
- [50] R. Thalmann, R. Dändliker  
Strain Measurement by Heterodyne Holographic Interferometry  
*Appl. Opt.* 26 (1987) 1964
- [51] J.B. Donald  
Fourier fringe analysis: the two dimensional phase unwrapping problem  
*Appl. Opt.* 30 25 (1991) 3627
- [52] T. Kreis  
Digital holographic interference-phase measurement using the Fourier-transform method  
*J. Opt. Soc. Am. A.* 3 6 (1986) 847



- 
- [53] J. Schwider, R. Burow, K.E. Elssner, J.Grzanna, R. Spolacyk, K. Merkel  
Digital wavefront measuring interferometry: some systematic error sources  
*Appl. Opt.* 22 (1983) 3421-3432
- [54] J. Schwider, O. Falkenstörfer, H. Schreiber, A. Zöller, N. Streibl  
New Compensating 4-Phase algorithm for Phase Shifting Interferometry  
*Opt. Eng.* 32 (1993) 1883
- [55] P. Rastogi, D. Inaudi  
Trends in Optical Non-destructive Testing and Inspection  
Elsevier Lausanne (2000)
- [56] N. Hampp, D. Zeisel  
Mutated Bacteriorhodopsin: Versatile Media for Optical Image Processing  
IEEE Eng. In Medicine and Biology (1994)
- [57] D. Zeisel  
Charakterisierung des Photochroms Bacteriorhodopsin und Untersuchung zur  
Phasenkonjugation, assoziativen Datenverarbeitung und holographischen Interferometrie  
Dissertation München (1993)
- [58] P.W. Atkins  
Physikalische Chemie  
VCH Verlag (1990)
- [59] T. Juchem, N. Hampp  
Interferometric system for non-destructive testing based on large diameter  
bacteriorhodopsin films  
*Opt. Las. Eng.* 34 (2000) 87-100
- [60] R. Govindjee, S.P. Balashov, T.G. Ebrey  
Quantum Efficiency of the photochemical cycle of bacteriorhodopsin  
*Biophys. J.* 58 (1990) 597-608
- [61] D.A. Timucin, J.D. Downie  
Phenomenological theory of photochromic media: optical data storage and processing  
with bacteriorhodopsin films  
*J. Opt. Soc. Am. A* 14 12 (1997) 3285-3299
- [62] T.V. Dyukova, E.P. Lukashev  
Dehydration effects on D96N bacteriorhodopsin films  
*Thin Solid Films* 283 (1996) 1-4
- [63] R. Thoma, N. Hampp  
Real-time holographic correlation of two video signals by using bacteriorhodopsin films  
*Opt. Lett.* 17 (1992) 1158-1160

- 
- [64] H. Kogelnik  
Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings  
*Bell Systems Tech. J.* 48 9 (1969)
- [65] D. Zeisel, N. Hampp  
Spectral Relationship of Light Induced Refractive Index and Absorption Changes in Bacteriorhodopsin Films Containing Wildtype BR<sub>WT</sub> and Variant BR<sub>D96N</sub>  
*J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7788-7792
- [66] R.R. Birge, K.C. Izgi, A.S. Stuart, J.R. Tallent  
Wavelength Dependence of the Photorefractive and Photodiffractive Properties of Holographic Thin Films Based on Bacteriorhodopsin.  
*Proc. Mat. Res. Soc.* 218 (1991) 131-140
- [67] N. Hampp, R. Thoma, D. Oesterhelt, C. Bräuchle  
Biological Photochrome Bacteriorhodopsin and its Genetic Variant Asp96-> Asn as Media for Optical Pattern Recognition.  
*Appl. Opt.* 31 (1992) 1834-1841
- [68] N.M. Burykin, E.Y. Korchemskaya, M.S. Soskin, V.B. Taranenko, T.V. Dukova, N.N. Vsevolodov  
Photoinduced Anisotropy in Biochrome Films  
*Opt. Commun.* 54 (1985) 68-70
- [69] N. Hampp, A. Popp, C. Bräuchle, D. Oesterhelt  
Diffraction Efficiency of Bacteriorhodopsin Films for Holography Containing Bacteriorhodopsin Wildtype BR<sub>WT</sub> and Its Variants BR<sub>D85E</sub> and BR<sub>D96N</sub>  
*J. Phys. Chem* 96 11 (1992) 4679-4689
- [70] R. Thoma, N. Hampp, C. Bräuchle, D. Oesterhelt  
Bacteriorhodopsin Films as Spatial Light Modulator for Nonlinear-Optical-Filtering  
*Opt. Lett.* 16 (1991) 651-653
- [71] H.J. Gerritsen  
Nonlinear effects in Image Formation  
*Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 237
- [72] S.M. Jensen, R.W. Hellwarth  
Generation of Time reversed Waves by Nonlinear Refraction in a Waveguide  
*Appl. Phys. Lett.* 35 (1978) 404-405
- [73] D.M. Pepper, D. Fekete, A. Yariv  
Observation of Amplified Phase-conjugate Reflection und Optical Parametric Oscillation by Degenerate Four-Wave Mixing in a Transparent Medium  
*Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 41-44

- 
- [74] O. Werner, B. Fischer  
Strong self-defocusing effect and four-wave mixing in bacteriorhodopsin films  
*Opt. Lett.* 17 4 (1992) 241-243
- [75] O. Werner, R. Daisy, B. Fischer, A. Lewis  
Forward Phase Conjugation by Three wave Mixing with Bacteriorhodopsin  
*Opt. Commun.* 92 (1992) 108-110
- [76] G. Burr, I. Leyva  
Multiplexed phase-conjugated holographic data storage with a buffer hologram  
*Opt. Lett.* 25 7 (2000) 499-501
- [77] F.A. Hopf  
Interferometry using conjugate-wave generation  
*J. Opt. Soc. Am.* 70 (1980) 1320-1323
- [78] E.Y. Korchemskaya, M.S. Soskin, V.B. Taranenko  
Photoinduced anisotropy, four wave-mixing and phase-conjugation in materials based on bacteriorhodopsin  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* (1990) 1280-1308
- [79] B. Fleck, A. Kiessling, G. Notni, L. Wenke  
A Simple Interferometric Method for Measuring the Fidelity of Phase Conjugated Beams  
*J. Mod. Opt.* 38 (1991) 495-502
- [80] T. Juchem, N. Hampp  
Reflection-type polarization holograms in bacteriorhodopsin films for low-light recording  
*Opt. Lett.* 26 21 (2001) 1702-1704
- [81] D. Zeisel, N. Hampp  
Dynamic self-pumped phase-conjugated mirror based on the bacteriorhodopsin variant D96N  
*Opt. Lett.* 19 8 (1994) 1412-1414
- [82] Q. Wang, Y.H. Zhang  
Lensless holographic imaging using a bacteriorhodopsin film  
*Proc. SPIE-Int.* 2849 212 (1996)
- [83] N. Hampp, A. Seitz, T. Juchem, D. Oesterhelt  
Large Diameter bacteriorhodopsin films for applications in non-destructive testing.  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3623 (1999) 243-251

- 
- [84] J.I. Ostrowski  
Holografie - Grundlagen, Experimente und Anwendungen  
Harri-Deutsch Verlag Frankfurt (1989)
- [85] Y.I. Ostrovsky, M.M. Butusov, G.V. Ostrovskaya  
Interferometry by Holography  
Springer Verlag Heidelberg (1980)
- [86] N.Hampp, T.Juchem, K.Anderle  
Holographic System for Non-Destructiv Testing, Vibration Analysis and Size Measurement Using Bacteriorhodopsin Films as Optical Memory Media  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3939 (2000) 86-93
- [87] R.L. Powell, K.A.Stetson  
Interferometric Vibration Analysis by Wavefront Reconstruction  
*J. Opt. Soc. Am. A* 55 12 (1965) 1593
- [88] D.P. Towers, T.R. Judge, P.J. Bryanston-Cross  
Analysis of holographic fringe data using the dual reference approach  
*Opt. Eng.* 30 4 (1991)
- [89] D.J. Fischer, J.T. O'Bryan, R.L. Lopez, H.P.Stahl  
Vector formulation for interferogram surface fitting  
*Appl. Opt.* 32 25 (1993) 4738-4743
- [90] U. Schnars, W.Jüptner  
Measurement of Absolute Deformations by Methods of Holographic Interferometry and Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI)  
*Laser Meßtechnik* 9 (1991)
- [91] B. Breuckmann  
Bildverarbeitung und optische Meßtechnik  
Franzis Verlag GmbH München (1993)
- [92] G.J. Dixon  
Speckle techniques map deformation and displacement  
*Laser Focus World* 6 (1998)
- [93] F. McLysaght, J.A.Slevin  
Holographic evaluation of ceramic materials  
*Appl. Opt.* 30 7 (1991) 780-787
- [94] A.D. Ilio, A. Paoletti, D. Paoletti  
Holographic Tests on Ceramic Coatings on Metal Surfaces  
*Comp. Sci. Tech.* 57 (1997) 365-369

- 
- [95] P.K.Rastogi, M.Barillot, G.H.Kaufmann  
Comparative Phase Shifting Holographic Interferometry  
*Appl. Opt.* 30 (1991) 722-728
- [96] P.Rastogi, D.Inaudi  
Trends in Optical Non-destructiv Optical Testing and Inspection  
Elsevier Lausanne (2000)
- [97] R.A. Martinez, A. Davilla, G.H. Kaufmann, G. Meniola  
Extension of the displacement measurement range for electronic speckle-shearing pattern interferometry using carrier fringes and temporal-phase-unwrapping method.  
*Opt. Eng.* 39 3 (2000) 751-757
- [98] R. Jones, C. Wykes  
Holographic and Speckle Interferometry  
Cambridge University Press New York (1989)
- [99] P.M. Boone  
Use of reflection holograms in holographic interferometry and speckle correlation for measurement of surface displacement  
*Opt. Acta.* 22 (1975) 579-89
- [100] M.A. Beeck  
Pulsed holographic vibration analysis on high-speed rotating objects: fringe formation, recording techniques, and practical applications  
*Opt. Eng.* 31 3 (1992) 553-561
- [101] R. Spooren, A.A. Dyrseth, M. Vaz  
Electronic shear interferometry: application of a (double-) pulsed laser  
*Appl. Opt.* 32 25 (1993) 4719-4727
- [102] Y. Shichida, S. Matuoka, Y. Hidaka, T. Yoshizawa  
Absorption spectra of Intermediates of Bacteriorhodopsin measured by Laser induced Photolysis at Room Temperatures  
*Biophys. Acta.* 723 (1983) 240-246
- [103] A.K. Dioumaev, V.V. Savransky, N.V. Tkachenko, V.I. Chukharev  
Quantum Yields and Excitation Measurements in strongly overlapping reactant and photoproduct absorption bands; II: Bathointermediate Formation in Bacteriorhodopsin Photocycle at Room Temperature  
*J. Photochem. Photobio. B: Biology* 3 (1989) 397-409
- [104] V. Bazhenov, G.H. Atkinson  
Nanosecond Photolytic Interruption of Bacteriorhodopsin Photocycle: K-590  $\rightarrow$  BR-570  
*Biophys. J.* 61 (1992) 1630-1637

- 
- [105] G.Varo, J.K. Lanyi  
Distortions in the Photocycle of Bacteriorhodopsin at Moderate Dehydration  
*Biophys. J.* 59 (1991) 313-322
- [106] J. Czege, L. Reinisch  
Photodestruction of Bacteriorhodopsin  
*Photochem. Photobiol.* 53 5 (1991) 659-666
- [107] Z. Dancshazy, Z. Tokaji, A. Der  
Bleaching of bacteriorhodopsin by continuous light  
*FEBS Letters* 450 (1999) 154-157
- [108] A.L. Milkaelian, B.V. Kryzhanovsky, V.K. Salakhutdinov  
Dynamic porperties of bacteriorhodopsin exposed to ultrashort light pulses  
*Opt. Lett.* 25 15 (2000) 1080-1082

## Lebenslauf

28.9.1968	geboren in Duisburg
1975 - 1979	Besuch der Hagen-Grundschule in Dinslaken
1979 - 1987	Besuch des Ernst-Barlach Gymnasiums
1987 - 1988	Unterbrechung wegen Krankheit
1988 - 1990	Besuch des Otto-Hahn Gymnasiums
1990-1991	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
1991-1997	Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
dazwischen	Freisemester wegen Teilnahme an den Paralympics 1996
September 1993	Diplomvorprüfung
Oktober 1996	
bis Oktober 1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. Hampp
Dezember 1997	Diplomhauptprüfung Physik
seit Januar 1998	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie
bis November 2001	Bearbeitung des vorliegenden Themas am Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg
Dezember 2001	Disputation